

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Obtención de cloruro de alilo por oxiclорación de propileno**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Pedro Romero Sanchiz**

DIRECTOR:

**Enrique Costa Novella**

**Madrid, 2015**

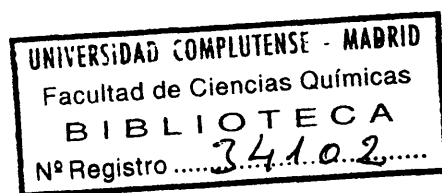
**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

66.0

ROM

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

# **OBTENCION DE CLORURO DE ALILO POR OXICLORACION DE PROPILENO**



**MEMORIA**

**QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

**PRESENTA**

616618397  
237304422

**PEDRO ROMERO SANCHIZ**

**MADRID 1976**



Esta investigación se ha realizado en la Cátedra de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Enrique Costa Novella, a quien deseo expresar aquí mi mayor agradecimiento por su continuo estímulo y asesoramiento.

He de expresar también mi gratitud al Dr. D. José Luis Sotelo Sancho, a todos los compañeros que en más de una ocasión me ayudaron desinteresadamente, a la Srta. Marisol Fernández que mecanografió esta memoria y a todos aquellos que directa o indirectamente hicieron posible la realización de esta investigación.

Así mismo, he de citar a la Facultad de Ciencias Químicas por la posibilidad de disponer del material y servicios adecuados y al Ministerio de Educación y Ciencia la ayuda económica que posibilitó este trabajo.

Madrid, Diciembre de 1975



## I N D I C E

1. RESUMEN .....	1
2. INTRODUCCION .....	7
2.1 REACCIONES DEL CLORURO DE ALILO DE MAYOR INTE- RES .....	8
i) Reacciones de adición al doble enlace. Síntesis de di- y tri-haloderivados. Síntesis de epiclorhidrina .....	8
ii) Sustitución del cloro. Síntesis de alcohol alílico .....	9
iii) Formación de esteres alílicos y aminas ..	10
iv) Síntesis de moléculas complejas .....	10
v) Síntesis de glicerina .....	11
2.2 METODOS INDUSTRIALES DE FABRICACION DE CLORURO DE ALILO .....	13
i) Cloración directa de propileno .....	13
ii) Oxiclорación de propileno .....	15
iii) Materias primas para la obtención de cloruro de alilo a partir de propileno: precios y producciones .....	18

iv) Comparación entre cloración directa y oxiclora- ción .....	19
2.3 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.	21
3. APARATO .....	25
3.1 SISTEMAS DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES ...	25
i) Alimentación de propileno .....	25
ii) Alimentación de aire .....	27
iii) Alimentación de cloruro de hidrógeno ...	27
iv) Alimentación de cloruro de isopropilo ...	29
3.2 REACTOR .....	30
3.3 TRATAMIENTO DE PRODUCTOS .....	30
i) Sistema de eliminación de efluentes .....	31
3.4 INSTALACION ELECTRICA .....	33
4. PROCEDIMIENTO .....	37
4.1 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO .....	38
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	41
5.1 SELECCION DE CATALIZADOR .....	42
5.1.1 Degeneración y reactivación del cataliza- dor .....	45
5.2 ESTUDIO CINETICO CON EL CATALIZADOR SELECCIONA- DO .....	46
5.2.1 Experimentos previos .....	46
i) Influencia de la temperatura .....	46
ii) Influencia de la relación molar oxí- geno-propileno .....	46
iii) Influencia de la relación molar clo- ruro de hidrógeno-propileno .....	46
iv) Influencia de la razón M/F .....	46

v) Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización para relaciones molares extremas .....	47
5.2.2 Experimentos cinéticos .....	47
5.3 CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES .....	48
6. DISCUSION DE RESULTADOS .....	75
6.1 SELECCION DE CATALIZADOR .....	75
6.1.1 Elección de los componentes activos ...	75
6.1.2 Optimación del catalizador .....	77
i) Optimación del contenido de dióxido de teluro y de pentóxido de vanadio..	77
ii) Elección del tercer componente del catalizador .....	84
a) Cloruro potásico .....	84
b) Acido ortofosfórico .....	87
c) Cloruro amónico .....	88
d) Cloruro estannoso .....	89
e) Cloruro férrico .....	90
iii) Optimación del contenido de cloruro potásico .....	91
iv) Modificación de la composición del catalizador y de la granulometría del soporte respecto a las determinadas como óptimas en apartados precedentes .....	93
6.1.3 Degeneración y reactivación del catalizador .....	98
6.2 ESTUDIO CINETICO CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO .....	100



6.2.1 Experimentos previos .....	100
i) Selección del intervalo de temperatura .....	100
ii) Selección del intervalo de relaciones molares .....	102
a) Relación molar cloruro de hidrógeno-propileno .....	102
b) Relación molar oxígeno-propileno...	102
iii) Selección del intervalo de la razón M/F .....	105
iv) Degeneración del catalizador para relaciones molares extremas .....	107
6.2.2 Mecanismos del proceso .....	122
i) Curvas de distribución de productos: análisis cualitativo de las mismas...	122
ii) Consideraciones previas .....	123
iii) Experimentos complementarios .....	127
a) Influencia del vapor de agua ....	127
b) Posible reversibilidad de la reacción de formación de cloruro de alilo .....	128
c) Posible reversibilidad de la reacción de formación de cloruro de isopropilo .....	129
d) Posibilidad que la oxiclорación de propileno se desarrolle en fase homogénea .....	130
e) Adsorción de reaccionantes y productos sobre el catalizador .....	130
iv) Interpretación cuantitativa de los datos cinéticos .....	132

a) Mecanismo 1 .....	133
b) Mecanismo 2 .....	135
c) Mecanismo 3 .....	137
d) Mecanismo 4 .....	139
e) Mecanismo 5 .....	144
v) Mecanismo satisfactorio .....	147
a) Velocidad neta de desaparición de propileno .....	147
b) Velocidades netas de formación de cloruro de alilo e isopropilo ...	153
c) Integración simultánea de las ecua ciones de velocidad .....	160
7. CONCLUSIONES .....	169
8. RECOMENDACIONES .....	173
9. APENDICES .....	175
9.1 Aparato: CALIBRADO DE DIAFRAGMAS MEDIDORES ..	175
9.2 DETALLES DE PROCEDIMIENTO .....	178
9.2.1 Preparación de catalizadores .....	178
9.2.2 Condiciones de fluidización .....	180
9.3 METODOS DE ANALISIS .....	183
9.3.1 Análisis de cloruro de hidrógeno no reac cionado .....	183
9.3.2 Análisis de dióxido de carbono .....	183
9.3.3 Análisis de propileno, cloruro de isopro pilo y cloruro de alilo .....	184
i) Propileno .....	186
ii) Cloruros de isopropilo y alilo ....	186
9.4 METODOS DE CALCULO .....	190

9.4.1 Cálculos de un experimento .....	190
i) Resultados experimentales .....	192
ii) Cálculo de los caudales .....	192
iii) Cálculo de los rendimientos .....	193
9.4.2 Cálculo de las presiones parciales en el reactor .....	195
9.4.3 Cálculo de las velocidades netas de aparición y desaparición de productos y reaccionantes .....	196
9.5 ESTUDIO CINETICO .....	198
9.5.1 Deducción de las ecuaciones de velocidad .....	198
9.5.2 Integración de las ecuaciones de velocidad obtenidas .....	244
BIBLIOGRAFIA .....	248

## 1. RESUMEN

En esta Memoria se informa sobre los resultados obtenidos en el estudio del proceso de obtención de cloruro de alilo por oxiclорación catalítica de propileno en presencia de cloruro de hidrógeno y aire, en fase gaseosa.

La importancia aplicada del cloruro de alilo radica en la reactividad que le confiere su carácter bifuncional y en la diversidad de sus derivados. Es la materia prima para la síntesis de epiclorhidrina y producto intermedio base de las vías más directas y racionales para la obtención de alcohol alílico y glicerina a partir de propileno.

El método de fabricación de cloruro de alilo más comúnmente utilizado en la actualidad consiste en la cloración directa de propileno a temperaturas próximas a 550°C. Con relaciones molares cloro-propileno cercanas a 4, la selectividad de la reacción se sitúa en torno al 80 por 100.

Muy recientemente se ha introducido como método alternativo la oxiclорación de propileno, que además de realizarse a una temperatura de operación muy inferior (próxima a 220°C) y alcanzar una mayor selectividad respecto al propileno (siempre superior al 90 por 100), ofrece la ventaja de utilizar cloruro de hidrógeno como materia prima de menor coste que el cloro.

La información bibliográfica sobre este proceso, además de ser reducida y cubierta por patentes en su mayor parte, resulta muy ambigua en cuanto a composición de los catalizadores y no contiene datos sobre la cinética del proceso.

Por todo ello, se juzgó interesante iniciar una investigación sobre el mismo con objeto de seleccionar un catalizador adecuado (tanto en lo que se refiere a rendimientos y selectividad como en cuanto a su estabilidad) y obtener los datos cinéticos necesarios que permitieran esclarecer su posible mecanismo y encontrar las ecuaciones de velocidad que pudieran resultar útiles para el diseño.

Con este fin, se montó una instalación que permitiera realizar la experimentación necesaria y que estaba constituida por un reactor tubular integral y los correspondientes sistemas de alimentación de reaccionantes, tratamiento de los productos, calefacción, control y medida de temperatura. Dada la exotermicidad de la reacción y la labilidad de los catalizadores empleados, se eligió la técnica de lecho fluidizado como más adecuada, puesto que permite un mejor control y uniformidad de la temperatura.

Una vez puesto a punto el método de análisis de los productos contenidos en la mezcla gaseosa efluente del reactor, por cromatografía de gases sin patrón interno, se procedió a la selección de un catalizador con base de dióxido de telurio y pentóxido de vanadio.

Entre veintitrés catalizadores ensayados, se seleccionó como más adecuado uno constituido por 9 por 100 de dióxido de telurio, 3.5 por 100 de pentóxido de vanadio y 4.5 por 100 de cloruro potásico como especies activas sobre un soporte de gel de sílice activada. Se realizaron con él pruebas de pérdida de actividad con el tiempo de utilización y de regene

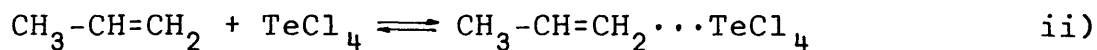
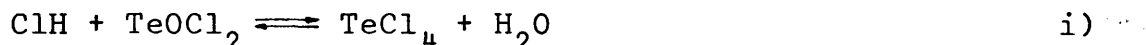
ración, comprobándose que ésta era posible, de una forma relativamente rápida; en presencia de una atmósfera oxidante.

Una vez seleccionados los intervalos de las variables a investigar en el estudio cinético, se realizaron 48 experimentos útiles a temperaturas de 170, 190 y 220°C, relaciones molares cloruro de hidrógeno-propileno de 0.8 a 1.4 y oxígeno-propileno de 0.9 a 1.4, con razones M/F, masa de catalizador/caudal de propileno alimentado, comprendidas entre 125 y 750 gr/(mmoles/sg).

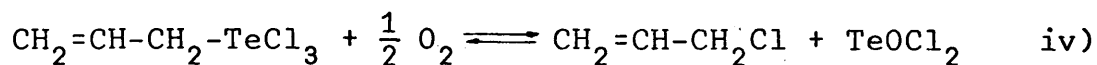
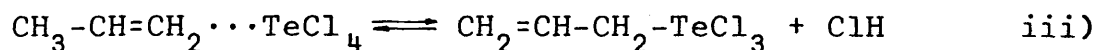
A partir de las curvas de distribución de productos, de una serie de experimentos complementarios y de consideraciones teóricas sobre la naturaleza de las reacciones implicadas, se procedió a la interpretación del proceso, ensayándose para ello cinco mecanismos distintos.

Se llegó a la conclusión que el mecanismo más probable incluye las siguientes reacciones elementales:

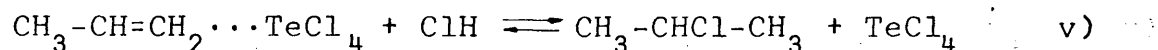
- 1.- Formación de un complejo intermedio propileno-catalizador de telurio que transcurre a través de los dos pasos siguientes:



- 2.- Descomposición del complejo a cloruro de alilo que transcurre a través de los dos pasos siguientes:



3.- Descomposición del complejo a cloruro de isopropilo:



El paso i) supone la transformación del catalizador a una forma activa. El catalizador debe encontrarse fundamentalmente bien en forma de  $\text{TeOCl}_2$  (no activa) o  $\text{TeCl}_4$  (forma activa) siendo poco importante el número de centros ocupados por otras especies químicas.

El paso ii) es el más lento y por ello el que controla la velocidad global del proceso. Los pasos iii), iv) y v) son muy rápidos frente a los dos primeros, de forma que, con la información disponible, resulta difícil establecer cómo transcurren. No obstante, con el esquema propuesto, en que solo la reacción elemental 1 de formación del complejo intermedio a través de su etapa más lenta de fijación del propileno, controla la velocidad del proceso global, es evidente, que la velocidad neta de desaparición de propileno y formación de cloruro de alilo e isopropilo puede expresarse por la misma ecuación de forma general:

$$r = \frac{k \cdot \left( \frac{P_P P_C^3}{P_W P_I} \right) - k'}{\frac{P_C}{P_I} + \frac{P_C^3}{P_W P_I}}$$

La integración simultánea de las tres ecuaciones, correspondientes, como se ha dicho, a las velocidades netas de desaparición de propileno y formación de cloruro de alilo e isopropilo, se ha realizado por el método numérico de Runge-Kutta conduciendo a los respectivos valores de las seis constantes de velocidad.

Con ellos, la citada integración permitió reproducir los rendimientos experimentales de ambos cloruros y del propileno no reaccionado con error inferior al 10 por 100.





## 2. INTRODUCCION

Puede decirse que el cloruro de alilo, 3-cloropropeno, es el derivado más importante del radical alilo, por ser la materia prima para la síntesis de numerosos productos orgánicos, algunos de ellos de extraordinaria demanda industrial.

El compuesto, conocido desde hace casi un siglo, se utilizó solamente en el laboratorio hasta los años que precedieron a la Segunda Guerra Mundial, en los que las investigaciones desarrolladas sobre halogenación de hidrocarburos permitieron establecer una síntesis de cloruro de alilo en gran escala.

El interés del cloruro de alilo como reaccionante para las síntesis orgánicas se debe a su carácter bifuncional, al contener en su molécula un doble enlace y un átomo de halógeno, que le permiten participar tanto en reacciones de sustitución como de adición. Por otra parte, su utilización como medio para introducir el radical alilo en otras moléculas amplía las aplicaciones de este compuesto. Además, muchos derivados del cloruro de alilo, como el alcohol alílico y la epiclorhidrina, también con carácter bifuncional, constituyen a su vez el punto de partida para otras síntesis orgánicas.

El cloruro de alilo es un líquido incoloro de

olor penetrante, que hierve a 45 °C a la presión atmosférica. Es menos denso que el agua (densidad: 0.939 g/cm<sup>3</sup> a 20°C), débilmente soluble en ella y muy soluble en acetona y otros disolventes orgánicos.

## 2.1 REACCIONES DEL CLORURO DE ALILO DE MAYOR INTERES

Las dos funciones orgánicas a las que debe sus aplicaciones el cloruro de alilo son muy reactivas: la situación del doble enlace y del átomo de cloro en carbonos contiguos dentro de la molécula modifica su reactividad intrínseca; así, la presencia del doble enlace hace que el átomo de cloro sea más reactivo que el del cloruro saturado correspondiente; por el contrario, la reactividad como olefina es algo inferior a la del propileno.

A continuación se describen las reacciones del cloruro de alilo de mayor interés:

### *i) Reacciones de adición al doble enlace. Síntesis de di- y tri-haloderivados. Síntesis de epiclorhidrina*

Los halógenos se adicionan al doble enlace a bajas temperaturas, inferiores a las normales de las reacciones de sustitución, para dar 1,2,3-trihaluros saturados, utilizados como monómeros en la fabricación de elastómeros. Si la halogenación se verifica a temperaturas elevadas se favorece la sustitución radicalica que conduce a dihalo-olefinas. Hearne (1) ha demostrado que se obtiene una mezcla de dos isómeros, 1,3-dicloropropeno (90 por 100) y 3,3-dicloropropeno, siendo la proporción la misma que cuando se halogena el 1-cloropropeno.

Los ácidos hipocloroso e hipobromoso conducen a dihalohidrinas, resultando más favorecido el 2,3-dihaloisómero.

La deshidrocloración de las diclorohidrinas conduce a la epiclorhidrina, compuesto de extraordinario interés tanto como materia prima para la síntesis de la glicerina, a la que nos referiremos al final de este apartado, como para la fabricación de resinas epoxi.

Los haluros de hidrógeno se adicionan normalmente para dar 1,2-dihaluros, aunque el bromuro de hidrógeno puede conducir al 3-bromo, 1-cloropropano en una sustitución a normal. Este último derivado puede transformarse en ciclopropano por tratamiento con cinco sodio.

El agua se adiciona al cloruro de alilo en presencia de ácido sulfúrico generando 1-cloro, 2-propanol.

#### *ii) Sustitución del cloro. Síntesis de alcohol alílico*

El átomo de cloro puede sustituirse fácilmente tratando el cloruro de alilo por diversos reaccionantes para dar lugar a compuestos que contienen diversas funciones orgánicas.

La reacción de sustitución de cloro más importante es la de hidrólisis, que introduce en la molécula un grupo hidroxilo dando alcohol alílico, cuya síntesis junto a la de glicerina y epiclorhidrina, absorbe más del 99 por 100 del consumo de cloruro de alilo.

El método preferido en la industria para realizar la reacción consiste en la hidrólisis con álcali a pH entre 10 y 12, 150°C y 12 atmósferas de presión. También se consigue la hidrólisis haciendo pasar vapores de cloruro de alilo y agua a través de un lecho de cloruro potásico o cálcico.

Entre las aplicaciones más interesantes del alcohol alílico se cuentan la obtención de glicerina y propilenglicol, así como las de acroleína y ésteres alílicos, si bien para estos últimos existen otras vías más interesantes.

La sustitución del halógeno por otros grupos conduce a diversos productos interesantes; así, con yoduro sódico, cianuro cuproso y cianuro potásico se llega respectivamente a yoduro de alilo, cianuro de alilo y crotononitrilo. En la bibliografía (2) puede encontrarse una descripción más amplia de estas reacciones.

### *iii) Formación de ésteres alílicos y aminas*

Los ésteres alílicos se pueden preparar por reacción del cloruro de alilo con la sal sódica del correspondiente ácido en condiciones de pH controlado. De esta forma pueden obtenerse ésteres de ácidos saturados e insaturados, dibásicos, cíclicos, bencenocarboxílicos y alquilbencenocarboxílicos.

Por reacción del cloruro de alilo con amoníaco, se pueden preparar mono, di y trialilaminas. La relación molar de reaccionantes determina la distribución de productos. La alilamina es una materia prima potencial para la obtención de acrilonitrilo.

### *iv) Síntesis de moléculas complejas*

El cloruro de alilo puede introducirse en otras moléculas a las que confiere su gran reactividad. Así, se pueden preparar mezclas de ésteres alílicos a partir de cloruro de alilo y los adecuados alcóxidos o mezclas alcohol-álcali. Los poliol-ésteres, especialmente aquellos que tienen más de un grupo alílico, pueden dar lugar a polímeros

resinosos.

El reactivo de Grignard alílico se puede preparar por los procedimientos usuales y puede utilizarse para introducir el grupo alílico en otras moléculas.

Se conocen gran número de reacciones de alquilación del tipo de Friedel-Crafts, catalizadas por cloruro férrico, que se puede realizar sobre muchos derivados del benceno. Los 1-aril, 2-cloropropanos pueden convertirse en 2-aminoderivados que constituyen el grupo de las anfetaminas ( $C_6H_5CH_2CHNH_2CH_3$ ) y sus análogos.

También existen un elevado número de reacciones de alilación que implican el uso de organometálicos de los derivados alilados, o de metales fuertemente electropositivos en conjunción con los reaccionantes; las reacciones de Grignard están dentro de este grupo.

#### v) Síntesis de glicerina

Dentro de las reacciones del cloruro de alilo de interés industrial hemos reservado un apartado independiente para la síntesis de la glicerina, tanto por ser la más importante aplicación del mismo como por ser varias las rutas que conducen a ella, pertenecientes a más de uno de los anteriores grupos de reacciones.

La glicerina es un producto de extraordinaria importancia en síntesis orgánicas. En 1964 se produjeron en Estados Unidos más de 150000 Tm.

En la Figura 2.1 se resumen los métodos más importantes de obtención industrial.

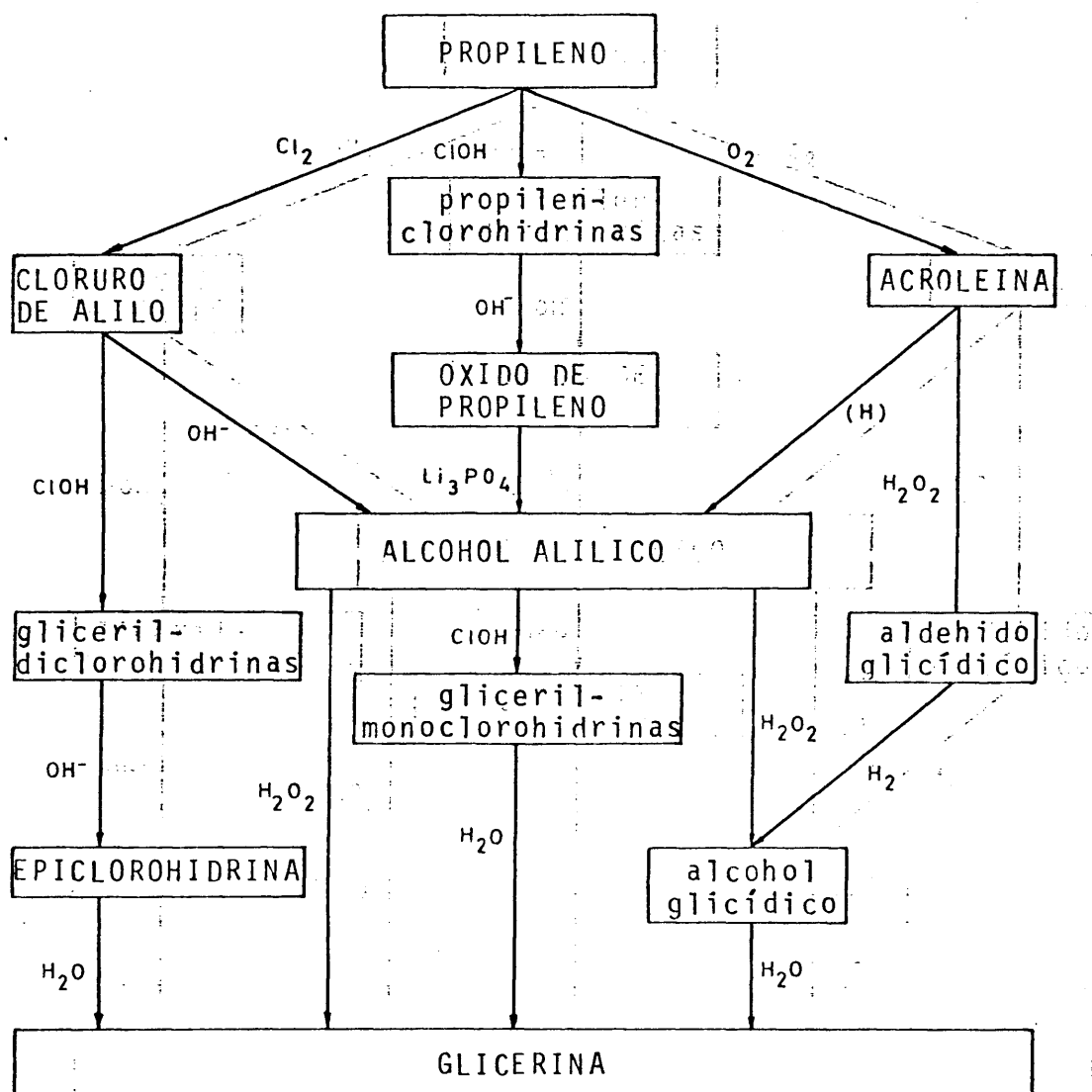


Figura 2.1 Vías de obtención de glicerina a partir de propileno.

Si prescindimos del método tradicional de saponificación de grasas que, aunque todavía supone del 30 al 40 por 100 de la glicerina total producida, pierde terreno rápidamente frente a los restantes procesos, los métodos vía cloruro de alilo (métodos con cloro) son los mas utilizados en la actualidad. No obstante debe señalarse que ultimamente se presta gran atención a diversos procesos "sin cloro" como los procesos Shell vía acroleína (3), probablemente a causa del aumento de precio experimentado por el cloro necesario para la síntesis de cloruro de alilo. En tal caso, es probable que los procesos para la obtención de éste último basados en agentes clorantes distintos del cloro, favorecerían nuevamente las síntesis a través del cloruro de alilo.

## 2.2 METODOS INDUSTRIALES DE FABRICACION DE CLORURO DE ALILO

### *i) Cloración directa de propileno en fase gaseosa*

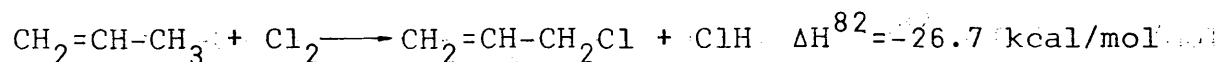
Hasta 1930 numerosos investigadores intentaron sin éxito la cloración directa del propileno para obtener cloruro de alilo. En todos los casos, el producto principal resultó ser el compuesto de adición 1,2-dicloropropano. También se ensayó la eliminación de cloruro de hidrógeno de éste último por tratamiento con álcalis; tampoco se consiguió obtener el cloruro de alilo como producto principal, sino que se llegó a un isómero de éste, el 1-cloropropeno, de escaso interés.

Tras varios ensayos negativos, la pirólisis directa del 1,2-dicloropropano a 400-700°C condujo a una conversión del 30 por 100 por paso, con selectividad del 50 por 100 para el cloruro de alilo.



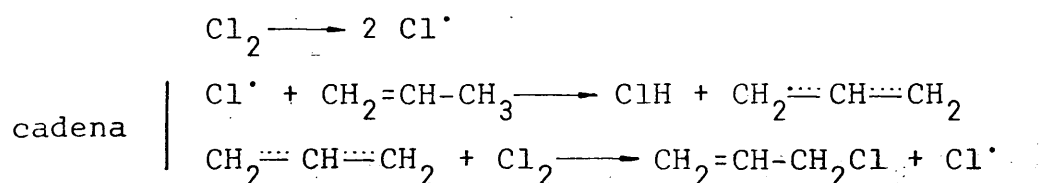
Después de 1930, el avance conseguido en el conocimiento de los mecanismos de la halogenación de hidrocarburos permite descubrir las condiciones en que puede sustituirse el hidrógeno situado en posición  $\alpha$  respecto al doble enlace de una olefina, o sustitución alílica.

La reacción, que en el caso del propileno responde a la ecuación estequiométrica (4):



tiene lugar solamente a temperaturas superiores a 300°C. En la práctica se utilizan temperaturas del orden de 510°C con relaciones molares propileno-cloro elevadas, próximas a 4. En estas condiciones la conversión de cloro es casi completa (más del 99 por 100 con un tiempo de residencia de 3.6 s) obteniéndose además del cloruro de alilo otros isómeros, productos policlorados como el 1,3-dicloropropeno y 3,3-dicloropropeno (5), así como productos de degradación tales como benceno, alquitrán y coque. A temperaturas superiores a 600°C la degradación de los productos orgánicos es ya excesivamente elevada. Se han llegado a detectar en diversos trabajos más de veinticuatro subproductos.

En cuanto al mecanismo del proceso, parece ser transcurre a través de la siguiente serie de reacciones en las que intervienen radicales libres:



Se ha observado que la distribución de isómeros del monocloruro no es la misma en el proceso de cloración directa del propileno que en la pirólisis del 1,2-dicloropro-

pano. Una composición típica de los monocloruros obtenidos por ambos métodos es (6):

	cloración	pirólisis
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	96	55-70
$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (cis y trans)	1	30-40
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_3$	3	5

Es manifiesta la mayor selectividad del proceso de cloración directa. Por otra parte, en el caso de la cloración, debe señalarse que la distribución depende de las condiciones de mezcla; en efecto, si la mezcla no es intensa, pueden darse zonas con concentraciones más elevadas de cloro, así como puntos calientes, que facilitan la producción de dicloruros (7).

El carácter exotérmico de la reacción permite operar en un reactor adiabático sin más que precalentar el propileno a una temperatura del orden de 350°C. La pureza del propileno ha de ser elevada, superior en todo caso al 98 por 100. Impurezas frecuentes como el agua (que puede provocar la hidrólisis de los derivados halogenados) o propano (que da lugar a halogenuros saturados) pueden hacer disminuir la selectividad del proceso ampliamente.

Como subproducto de la halogenación se obtiene cloruro de hidrógeno, de difícil mercado como tal, que puede transformarse en cloro por vía electroquímica si las circunstancias son favorables.

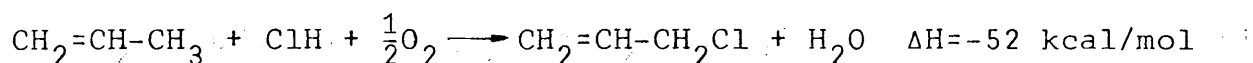
## *ii) Oxiclорación de propileno*

La cloración directa de propileno proporciona un rendimiento elevado de cloruro de alilo, pero presenta algu

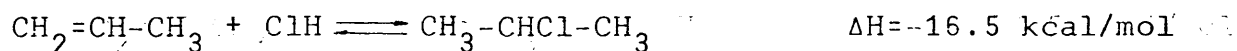
nos inconvenientes, entre los que destacaremos la elevada temperatura de reacción, la formación de subproductos orgánicos y de cloruro de hidrógeno.

Por ello, desde 1965 diversos autores han estudiado la reacción que tiene lugar entre el propileno, cloruro de hidrógeno y oxígeno en presencia de catalizadores constituidos principalmente por cloruros de metales o metaloides.

La reacción sigue la ecuación estequiométrica (8):



Además de cloruro de alilo se produce cloruro de isopropilo como coproducto a través de la reacción secundaria de adición al doble enlace:



Este equilibrio se desplaza hacia la izquierda al elevarse la temperatura. Así, a 160°C el cloruro de isopropilo formado puede representar un 30 por 100 del propileno alimentado mientras que a 220°C esta cantidad no supera el 5 por 100.

El cloruro de isopropilo no debe considerarse un subproducto, ya que realmente representa una mezcla de propileno y cloruro de hidrógeno. De hecho, Hoernig aprovecha esta circunstancia para utilizar propileno de baja pureza, convirtiéndolo en cloruro de isopropilo en un reactor de burbujeo que contiene disolución clorhídrica de cloruro férrico. El cloruro formado se separa de las impurezas del propileno original y se introduce como alimento al reactor de oxiclорación en el que generará por desplazamiento del equilibrio una mezcla de propileno y cloruro de hidrógeno puros (8).

La reacción de oxiclорación se lleva a cabo en presencia de un catalizador adecuado. Han sido varios los compuestos ensayados con este fin. Por una parte varios autores (9), (10) y (11) proponen catalizadores típicos de oxiclорación, con base de cloruro cúprico, modificados por adición de diversos cloruros, como por ejemplo de Li, K, Fe, para mejorar la selectividad y evitar la adición al doble enlace.

Por su parte, Hoernig en diversas patentes y trabajos (8), (12), (13), (14), (15) propone la presencia de compuestos de telurio como componentes fundamentales para lograr una selectividad elevada de la reacción. Según parece, la actividad catalítica se debe al sistema redox formado por los distintos estados de oxidación del citado elemento. Este mismo autor incorpora óxidos de vanadio a los catalizadores de dióxido de telurio, con objeto de aumentar la selectividad de la reacción y disminuir la coquización de los productos sobre la superficie del catalizador.

La temperatura de reacción se sitúa, con los catalizadores de telurio, dentro del intervalo 160-260°C con resultados óptimos hacia los 200°C. Este valor se eleva si el alimento contiene una proporción alta de cloruro de isopropilo. Las relaciones molares de cloruro de hidrógeno a propileno oscilan entre 0.5 y 1.3, mientras que la de oxígeno a propileno lo hace entre 5 y 1.

El rendimiento de cloruro de alilo obtenido por Hoernig en cada paso es del 25 por 100, con tiempos de contacto próximos a 10 segundos. Según este autor no pueden alcanzarse rendimientos mas elevados debido a que el agua que se produce en la reacción inhibe la acción del catalizador.

*iii) Materias primas para obtención de cloruro de alilo a partir de propileno: precios y producciones*

El propileno, base de todos los procesos comerciales de síntesis de cloruro de alilo, constituye una de las materias primas petroquímicas más atractivas en la actualidad, tanto por su precio como por la diversidad de sus aplicaciones, si bien su producción se encuentra supeditada en cierto modo a la de etileno. Iniciada su producción industrial en 1920 a partir del alcohol isopropílico, en el año 1965 se produjeron en el mundo occidental más de cuatro millones de Tm, en su mayoría por craqueo de naftas. El precio del producto del mercado internacional en el año 1971 era de 4000 pts/Tm, ascendiendo rápidamente hasta 9000 pts/Tm en el presente año. Para 1977 se estima que ese valor ascenderá a 15000 pts/Tm.

En cuanto a nuestro país se refiere, la capacidad instalada en el año 1975 se fija en 165000 Tm/año, que se consiguen en las plantas de la Empresa Nacional del Petróleo en Puertollano (capacidad: 130000 Tm/año) e Industrias Químicas Asociadas, en Tarragona (35000 Tm/año).

Cuando entre en funcionamiento la unidad de craqueo que Enpretol construye en Tarragona, previsto para 1976, la capacidad se elevará a 300000 Tm/año. Por su parte Cepsa y Unión Explosivos Río Tinto tienen en estudio proyectos que, de convertirse en realidad, duplicarían esta última cifra.

En cuanto al cloro se refiere, se estima que actualmente es el producto inorgánico de cabecera cuya producción aumenta más rápidamente como consecuencia del incremento incesante del consumo de derivados organoclorados. En la tabla adjunta se observa este crecimiento tanto en Alemania y Estados Unidos como en nuestro país, así como los precios unita-

rios del producto comercial líquido en estos tres países.

	Producción, miles Tm/año			Precios, pts/kg (16), (17)		
	USA	Alemania	España	USA	Alemania	España
1969	8546	1573	145	5.00	4.70	
1971	8480	1844	185	5.00		5.30
1973	8700	2180	322			5.50
1974			350	7.00	6.20	5.90

Puede observarse, como el incremento de la producción ha acarreado una elevación sustancial en el precio del producto.

En cuanto al cloruro de hidrógeno se refiere resulta difícil poder establecer como ha variado su producción y precio, debido a obtenerse casi siempre como subproducto. No obstante puede resultar ilustrativa la variación experimentada por los precios del ácido clorhídrico en el mercado europeo en los últimos años; así, el ácido de 18° Be costaba en Alemania en 1969 0.13 DM/kg mientras que 1975 su precio era de 0.12 DM/kg.

#### *iv) Comparación entre cloración directa y oxiclорación*

Los tres apartados preferentes se han analizado por separado los métodos de síntesis de cloruro de alilo mediante cloración directa y oxiclорación, así como la evolución de la producción y precio de las materias primas necesarias. Conviene ahora resaltar conjuntamente las ventajas e inconvenientes de ambos procedimientos.

En el aspecto técnico:

- Pureza de reaccionantes

La cloración directa exige una pureza de propileno y cloro muy elevada; para el primero ha de ser superior al 98 por 100. Las impurezas hacen disminuir, no solo la calidad del producto, sino también la selectividad y rendimiento de la reacción.

Por el contrario, la oxiclорación requiere únicamente pureza elevada en el cloruro de hidrógeno, pudiendo utilizarse propileno de 90 al 98 por 100 que se purifica en el mismo proceso por conversión a cloruro de isopropilo.

Si en lugar de aire se utiliza oxígeno en la oxiclорación, se precisa una pureza mínima del 98 por 100 para evitar la acumulación de inertes, ya que al ser un reaccionante valioso se recircularía también junto con el cloruro de hidrógeno y el propileno no reaccionados.

- Condiciones de operación

La temperatura de reacción es muy inferior en el proceso de oxiclорación (200°C frente a 510°C), que además del consiguiente ahorro de energía supone unas condiciones más suaves en cuanto a la resistencia de los materiales.

La operación de un lecho fluidizado catalítico (oxiclорación) es más delicada que la de un reactor tubular homogéneo (cloración directa).

- Rendimiento y selectividad

La conversión de propileno es similar en ambos procesos, siendo preciso recircular los reaccionantes no convertidos. Sin embargo la selectividad es inferior en los procesos de cloración directa, no superando el 80 por 100.

Desde el punto de vista económico, el incremento del precio del cloro, por una parte, y la estabilidad e incluso descenso del correspondiente al cloruro de hidrógeno favorecen netamente a los procesos de oxiclорación. Debe tenerse en cuenta además, que el precio actual del cloruro de hidrógeno se debe a los grandes excedentes del mismo, obtenidos como subproducto en las reacciones de cloración, y que difícilmente encuentran aplicación.

### 2.3 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

A la vista de cuanto antecede, se deducen las siguientes consideraciones:

- El cloruro de alilo es un compuesto orgánico de gran importancia por su elevada reactividad y carácter bifuncional.
- Su producción no ha cesado de aumentar desde 1945, tendencia que, es de suponer se mantendrá dado el interés de sus numerosos derivados, principalmente glicerina, alcohol alílico y epiclorhidrina.
- En España no existe actualmente fabricación ni transformación de cloruro de alilo, si bien algunas empresas petroleoquímicas muestran interés por el mismo: Dow-Chemical Ibérica tiene en proyecto una planta con capacidad para 35000 Tm/año que se destinarán a la producción de epiclorhidrina y glicerina sintética.
- Aunque el precio del propileno está creciendo continuamente desde hace varios años, también lo hacen de forma acusada los de los productos que se obtienen a partir de él, a través del cloruro de alilo.



- El cloro se ha encarecido sustancialmente en los últimos años. Sin embargo se dispone de grandes excedentes de cloruro de hidrógeno a bajo precio.
- La oxiclорación de propileno para obtener cloruro de alilo es un proceso muy moderno sobre el que se dispone de pocos datos, que se encuentran protegidos por patentes en la mayor parte de las ocasiones. Por otra parte, no existe información sobre datos cinéticos útiles para el diseño y es muy escasa respecto al mecanismo de la catálisis que tiene lugar.

Por todo ello pareció interesante realizar una investigación sistemática sobre la síntesis de cloruro de alilo a partir de propileno, cloruro de hidrógeno y aire en fase vapor y en presencia de un catalizador.

El carácter fuertemente exotérmico de la reacción y la labilidad de los catalizadores de oxiclорación fueron factores decisivos para elegir un reactor integral de lecho fluidizado para llevar a cabo la experimentación.

Como consecuencia de todo ello se planificó la investigación con los siguientes objetivos:

1. Montaje de una instalación experimental que permita la obtención de los datos necesarios, adecuada a principalmente por un reactor integral de lecho fluidizado, un dispositivo generador de cloruro de hidrógeno puro y los sistemas adecuados de control y medida de las variables.
2. Puesta a punto de un método de análisis rápido y preciso que permitiese analizar adecuadamente los productos de reacción.

3. Preparación de varios catalizadores y selección del más idóneo para el desarrollo del proceso.
4. Selección de los intervalos más adecuados para las distintas variables.
5. Obtención de datos cinéticos en condiciones de operación muy diferentes, dentro de los intervalos determinados en la etapa anterior, con miras a:
  - a) Deducir ecuaciones de velocidad que permitan un análisis cuantitativo del proceso para unas condiciones operativas cualesquiera.
  - b) Esclarecer el mecanismo de la reacción y poder efectuar una evaluación técnica de su viabilidad industrial.



### 3. APARATO

El diagrama de bloques de la instalación utilizada se representa en la Figura 3.1. Para su mejor descripción se considerará dividido en:

- Alimentación de reaccionantes
- Reactor
- Tratamiento de productos
- Sistema de calefacción

#### 3.1 SISTEMAS DE ALIMENTACION DE REACCIONANTES

Los reaccionantes que se utilizaron durante esta investigación fueron en la mayor parte de los experimentos, tres gases: propileno, aire y cloruro de alilo. En algunos experimentos se alimentó al reactor cloruro de isopropilo.

A continuación se exponen las características más importantes de cada sistema de alimentación.

##### *i) Alimentación de propileno*

El propileno se alimenta al reactor desde una botella de acero en la que se encuentra como líquido saturado. A la salida de la botella la presión de gas se reduce y fi-

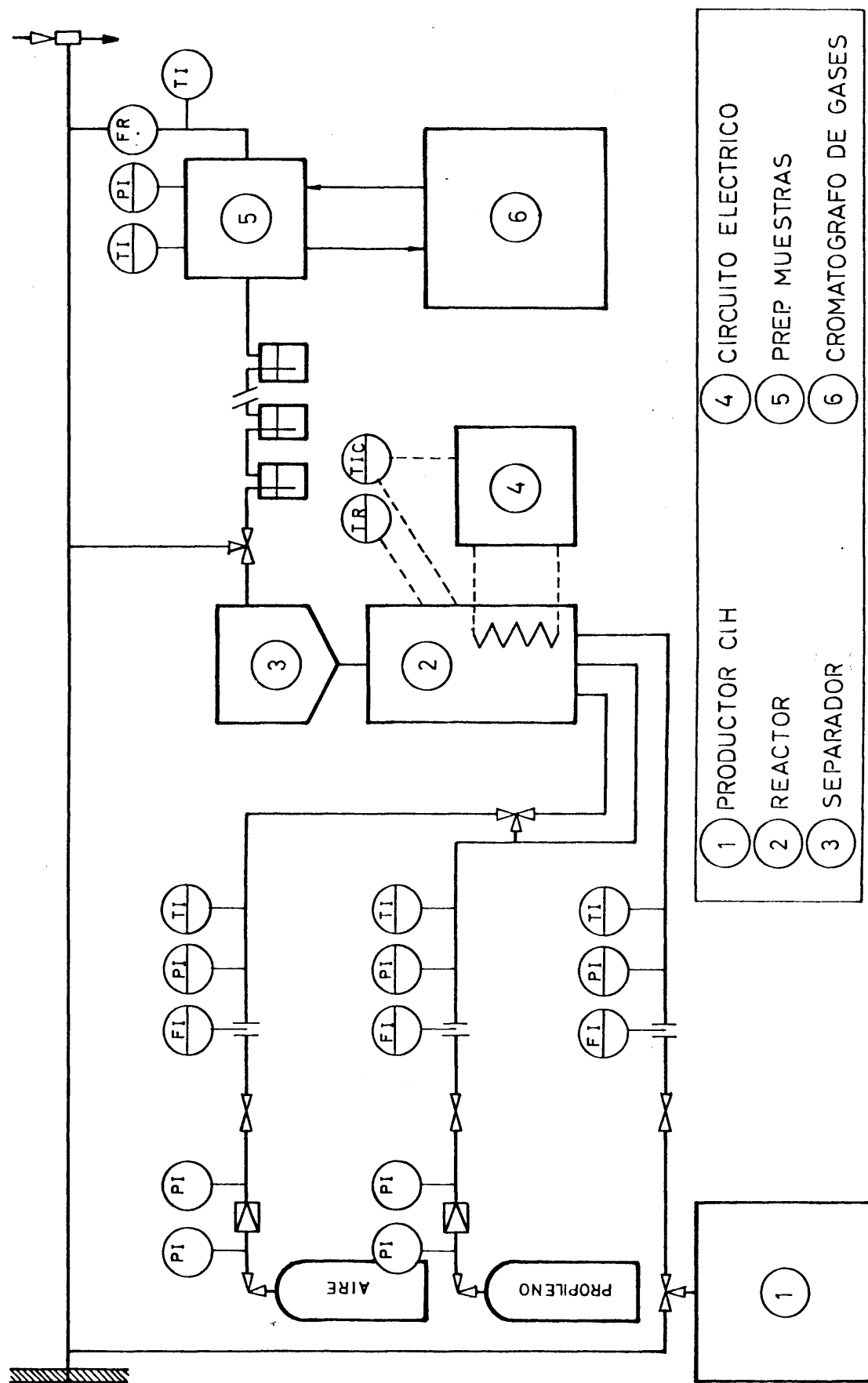


Figura 3.1 Esquema general de la instalación

ja mediante un manorreductor de una etapa. A continuación el caudal se regula con una válvula de aguja de diseño especial y se mide haciendo atravesar el gas un diafragma de vidrio conectado a un manómetro diferencial, desde el que se conduce hasta la base del reactor, donde se mezcla con el aire y el cloruro de hidrógeno.

### *ii) Alimentación de aire*

Esencialmente es análoga a la descrita en i) para el propileno. La única diferencia es que el aire se encuentra en la botella de acero como gas a elevada presión ( $15000 \text{ kN/m}^2$ ), requiriéndose también un manorreductor de una etapa a la salida de la misma.

### *iii) Alimentación de cloruro de hidrógeno*

El cloruro de hidrógeno se genera desplazándolo con ácido sulfúrico concentrado de su disolución acuosa saturada.

En la Figura 3.2, se representa el esquema del dispositivo utilizado con tal fin. Está constituido fundamentalmente por dos matraces de tres litros, A y B, que contienen ácido clorídico concentrado (38 por 100 en peso) y ácido sulfúrico de 98 por 100 en peso, respectivamente. Estos matraces descargan por su parte inferior a través de sendas conducciones en las que hay colocadas válvulas de teflón para la regulación de los caudales. El ácido sulfúrico atraviesa, antes de alcanzar la boca del reactor de desplazamiento C, de cinco litros de capacidad, un lecho relleno con anillos Fenske de vidrio, D.

El cloruro de hidrógeno producido, sale a través del lecho de relleno acabado de mencionar, donde se seca al



ponerse en contacto en contracorriente con el ácido sulfúrico. A continuación se dirige el gas hasta las proximidades del reactor por una conducción de vidrio.

El exceso de cloruro de hidrógeno producido escapa a través de dos burbujeadores E y F de 70 cm de altura que contienen ácido sulfúrico concentrado y finalmente se disuelve en agua en un recipiente preparado al efecto. De esta forma se consigue que el gas que alimenta al reactor alcance la presión suficiente (del orden de  $30 \text{ kN/m}^2$ ) para circular por el sistema y que ésta se mantenga prácticamente constante.

La corriente de cloruro de hidrógeno atraviesa un lecho de sílice, coloreada con una sal de cobalto (indicador del grado de hidratación), que elimina los restos de humedad, introduciéndose en un pulmón de vidrio que amortigua las fluctuaciones de presión debidas al burbujeo del exceso de gas en E y F. A continuación una válvula de aguja de regulación fina permite fijar el caudal deseado, que se mide con un rotámetro y con un diafragma análogo a los utilizados para aire y propileno, conectado a las ramas de un manómetro diferencial que contiene un aceite de silicona en lugar de agua para evitar la solubilización del cloruro de hidrógeno.

Los tres gases se mezclan en la base del reactor y se introducen en él, sin precalefacción para contrarestar la exotermicidad de la reacción.

#### *iv) Alimentación de cloruro de isopropilo*

El cloruro de isopropilo líquido se alimenta desde una bureta cerrada por su parte superior, con una conexión a la base del reactor en su parte inferior, que actúa como frasco de Mariotte. Mediante una válvula de aguja de regulación fina, análoga a la utilizada para los gases, se



ajusta el caudal de líquido, cuya constancia durante el experimento se comprueba mediante un rotámetro, que además permite una medida aproximada del mismo. Su valor se calcula con mayor precisión a partir de las lecturas inicial y final de la bureta.

El líquido se conduce hasta un vaporizador consistente en un tubo cilíndrico que penetra en el reactor hasta las proximidades de la placa de vidrio poroso (18).

### 3.2 REACTOR

El reactor está constituido por un tubo de vidrio Pyrex de 30 mm de diámetro y 60 cm de longitud que lleva soldada una placa porosa de vidrio sinterizado con poros de 150 a 200 micras, situada a 15 cm de su extremo inferior; esta placa sirve para soportar el catalizador y para facilitar la mezcla de los reaccionantes.

El extremo superior del reactor acaba en un ensanchamiento que evita el arrastre de los finos del catalizador producidos por abrasión. Los productos abandonan el reactor por una tubuladura, provista de una unión de rótula. Por la parte superior del reactor se dispone axialmente un tubo de vidrio que llega hasta las proximidades de la placa porosa y permite introducir una sonda termométrica para el control y registro de temperatura.

### 3.3 TRATAMIENTO DE PRODUCTOS

La corriente gaseosa que sale del reactor está constituida por compuestos orgánicos (propileno no reaccionado, cloruro de alilo y cloruro de isopropilo), cloruro de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, agua y dióxido de carbono.

La mezcla se hace atravesar un sistema de cinco burbujeadores que contienen agua, refrigerada exteriormente con hielo; en él quedan retenidos el cloruro de hidrógeno y el agua producto de la reacción. Los componentes orgánicos quedan en la fase gaseosa, dada su gran volatilidad y su reducida solubilidad en agua. Parte de la mezcla que sale de los burbujeadores, se conduce hasta un cromatógrafo de gases para su posterior análisis.

El análisis cromatográfico de la corriente gaseosa que se describe en el Apéndice 9.3 es muy sensible a las condiciones de presión y temperatura de aquella antes de ser inyectada. Por ello, para conseguir unas condiciones constantes para la muestra, el conducto de vidrio que lleva la corriente gaseosa hasta el cromatógrafo se calienta eléctricamente, previniéndose además de este modo la condensación del agua que resta en la corriente como consecuencia del paso por los burbujeadores. Por otra parte, la corriente residual se lleva a un burbujeador que contiene mercurio, cuya altura puede regularse. De este modo se logra una sobrepresión suficiente, para hacer circular la muestra a analizar por el sistema de inyección de gases del cromatógrafo, midiéndose la temperatura y presión de la misma, así como el caudal mediante un rotámetro.

Por último, la corriente que abandona el cromatógrafo y la sobrante después de pasar por el burbujeador vuelven a unirse, midiéndose el caudal total de gas por el sistema de la burbuja de jabón. Este aspecto de la instalación puede observarse en la Figura 3.3.

#### *i) Sistema de eliminación de efluentes*

Dada la toxicidad de los productos que se utilizan, especialmente del cloruro de hidrógeno y del cloruro de alilo, se dispuso un sistema de eliminación de gases residua

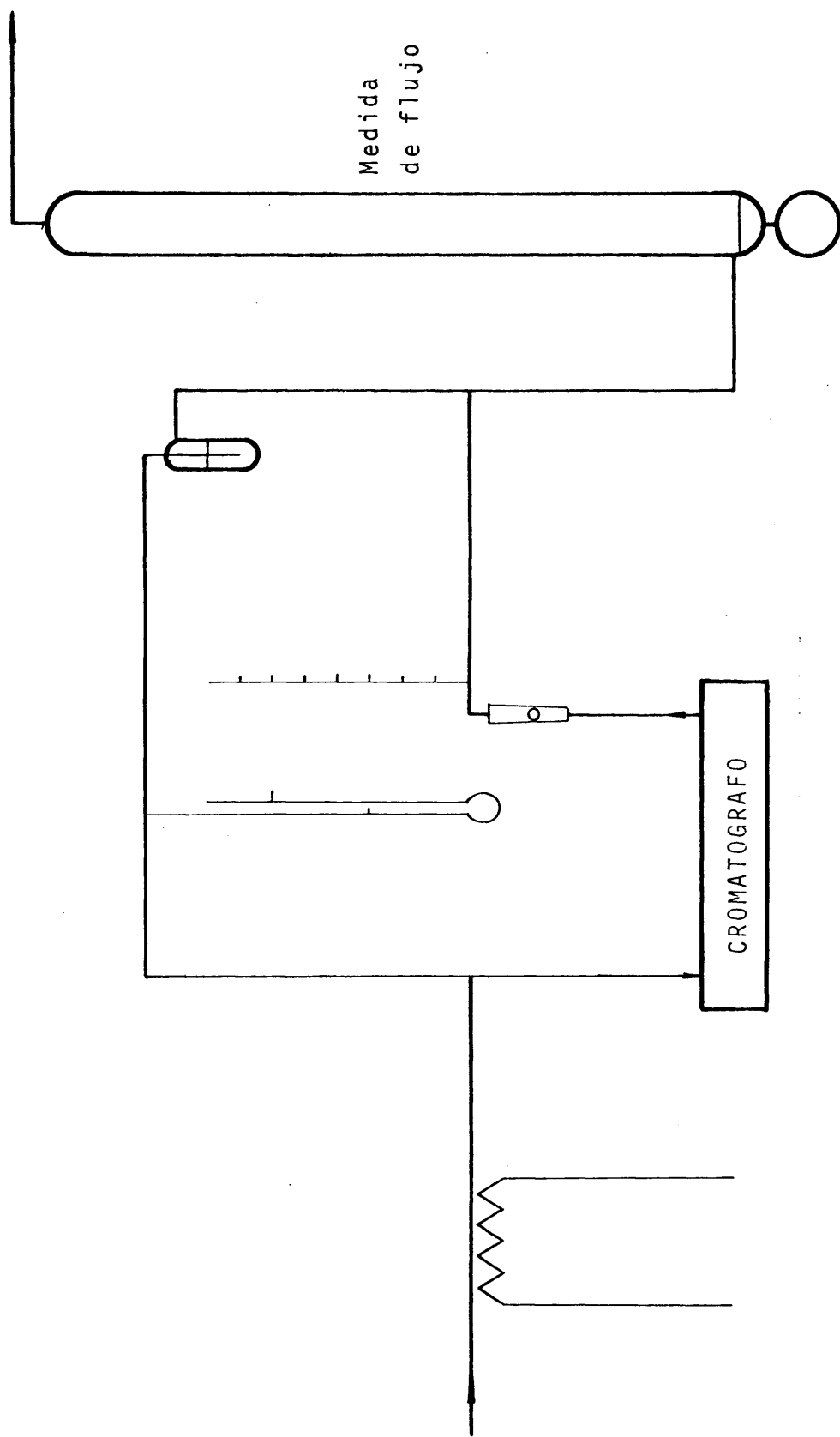


Figura 3.3 Dispositivo preparador de muestra para cromatografía

les.

Consiste fundamentalmente en una conducción de vidrio que se excinde en dos ramas; en el extremo de una de ellas, se hace vacío por medio de una trompa de agua, mientras que la otra está abierta a una vitrina con aspiración de gases.

Esta conducción recoge los productos residuales de tres líneas: la de la válvula de descarga del circuito de cloruro de hidrógeno; la válvula de tres vías a la salida del reactor que prevé que los productos, durante los periodos de estabilización, se puedan eliminar sin pasar al cromatógrafo; y por último la descarga del medidor de burbuja situado al final del circuito principal.

### 3.4 INSTALACION ELECTRICA

El sistema eléctrico posibilita la calefacción, medida y control de las temperaturas en los distintos puntos de la instalación. Se halla representado en la Figura 3.4.

Puede considerarse dividido en dos partes:

- Calefacción y control de la temperatura del reactor
- Calefacción de otros puntos de la instalación y alimentación eléctrica del control y registro de temperatura

La calefacción del reactor se realiza a través de un sistema de seis resistencias de 30 ohmios de hilo Kental arrollado sobre barras cerámicas, situadas paralelamente al eje del reactor y equidistantes entre sí.

Las resistencias se alimentan mediante un auto-

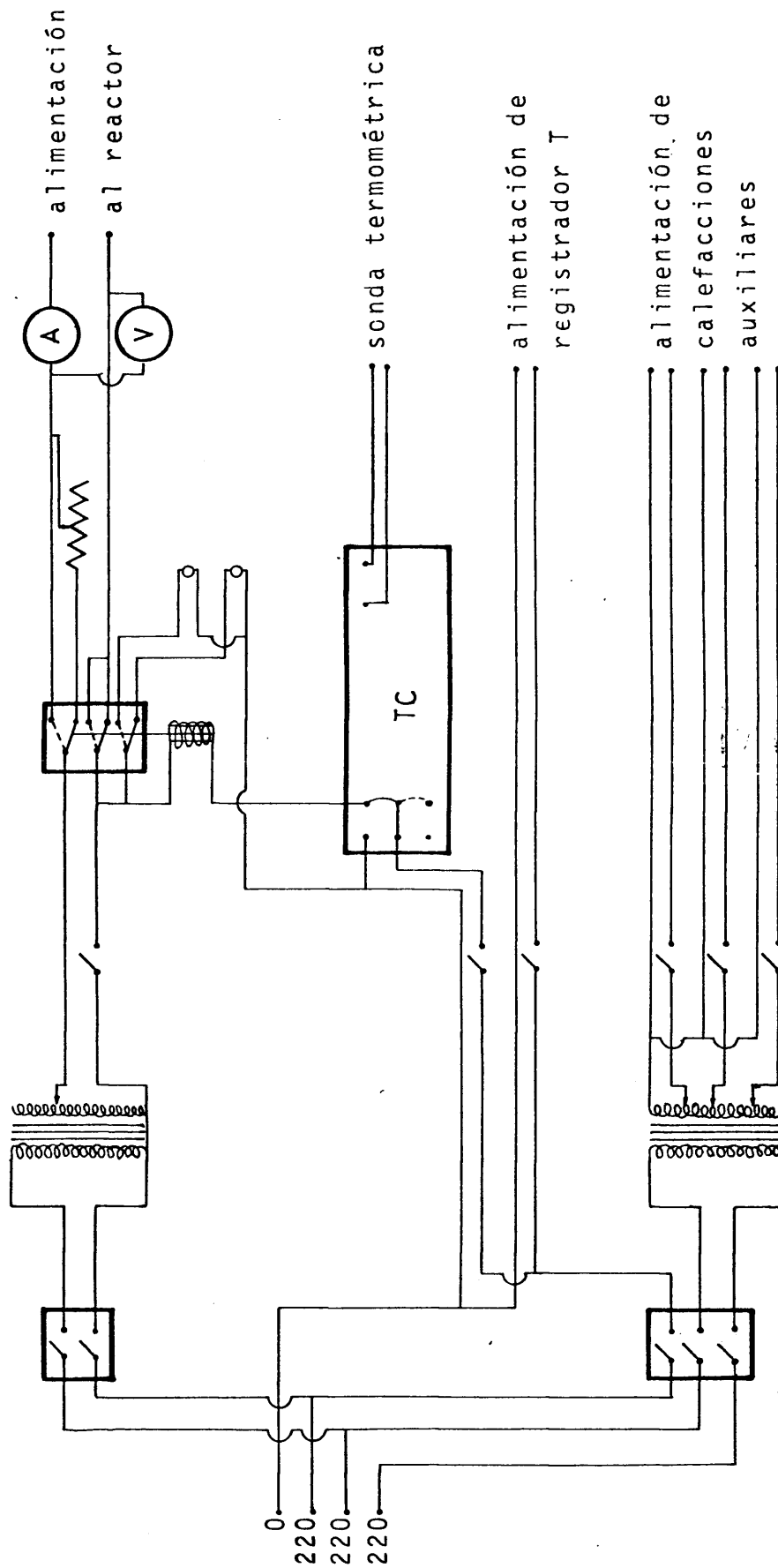


Figura 3.4 Esquema de la instalación eléctrica.

transformador.

El conjunto formado por reactor y resistencias se protege mediante una funda cilíndrica de vidrio Pirex de 15 cm de diámetro que proporciona aislamiento térmico sin impedir la visión del reactor.

Tanto las resistencias como la funda se soportan mediante dos bridas rígidas de Calorit situadas en sus extremos.

Las resistencias se pueden conectar en paralelo, en serie o en forma mixta, a fin de poder variar la potencia suministrada dentro de un amplio intervalo de valores.

El controlador de temperatura es un aparato de control todo-nada Fischer and Porter, modelo TTR-20, cuyo elemento sensible está constituido por un termómetro de resistencia de Pt-W.

Para lograr un mejor control de temperatura se utiliza una resistencia adicional para disipar parte de la potencia, recibiendo el reactor un menor aporte de calor.

La temperatura del lecho catalítico, así como la de otros puntos de interés, como el ensanchamiento del reactor, se mide con otros termómetros de resistencia cuya señal se envía a un registrador Fischer and Porter de ocho puntos, modelo PELEMC-8.

Ciertas zonas del aparato como el precalentador de aire, la cabeza del reactor, o el tubo de alimentación al cromatógrafo, requieren una temperatura elevada bien con fines de precalefacción bien para evitar condensaciones, aunque no es necesario lograr un valor exacto para aquella variable. Para ello se dispusieron resistencias arrolladas so-

bre la zona a calentar, conectadas a la tensión adecuada en un autotransformador de 15 kW, con salidas escalonadas de 5 en 5 voltios entre 0 y 220.220.

#### 4. PROCEDIMIENTO

Un experimento se caracteriza al fijar las siguientes variables:

- Razón M/F gramos de catalizador/milimoles de propileno alimentado/sg
- Razón P/C moles de propileno/moles de cloruro de hidrógeno alimentado ( $R_c$ )
- Razón P/O moles de propileno/átomos-gramo de oxígeno alimentado ( $R_o$ )
- Temperatura en el lecho catalítico ( $t_r$ )

La razón M/F se varió siempre modificando la masa del catalizador y manteniendo constante el caudal de propileno a fin de operar, en todos los experimentos, en una estrecha zona de caudal total y por tanto en condiciones fluidodinámicas análogas.

Fijadas la razón M/F y el caudal de propileno, se calcula la masa de catalizador M. Con las razones P/C y P/O se evalúan los caudales de cloruro de hidrógeno y de aire a alimentar.

Los calibrados de los correspondientes diafragmas medidores fijan los valores aproximados de la diferencia de altura manométrica para cada uno de ellos, estimando previa



mente la temperatura de salida de los diafragmas y la pérdida de presión en la placa porosa y lecho catalítico.

#### 4.1 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

Se pesa la masa de catalizador calculada, procurando exponerlo el menor tiempo posible a la humedad del ambiente, introduciéndolo a continuación en el reactor.

Se inicia el paso de aire, conectando todos los circuitos de calefacción.

Puesto en marcha el generador de cloruro de hidrógeno, se comienza a pasar el gas por el reactor cuando alcanza la presión máxima.

Cuando la temperatura del lecho catalítico se encuentra unos 20°C por debajo del valor deseado, se comienza a pasar propileno a fin de que, al iniciarse la reacción exotérmica, aumente la temperatura y se alcance aproximadamente el valor deseado. Se ajusta esta última mediante el Variac y se retocan los caudales hasta lograr todas las condiciones de reacción prefijadas. En este momento, por medio de una llave de tres vías se conduce la corriente de gases de salida, que hasta entonces se dirigía al sistema de eliminación de efluentes, hacia el tren de lavado de cloruro de hidrógeno y el sistema de preparación de muestras gaseosas para el cromatógrafo. Alcanzadas las condiciones estacionarias, se efectúan varias inyecciones en el cromatógrafo, girando alternativamente la válvula de gases del mismo.

Cuando el cromatograma se repite de 6 a 8 inyecciones consecutivas, se anotan todas las condiciones de reacción y se mide el caudal de gas total que sale del reactor en el medidor de burbuja; esta operación se repite varias veces.

Las variables a medir en cada experimento son:

- $M$  masa de catalizador, gramos
- $t_r$  temperatura de reacción, °C
- $P_{at}$  presión atmosférica, mm Hg
- $\Delta h_m$  diferencia de altura manométrica, cm de líquido manométrico
- $\Delta p$  diferencia de presión respecto a la atmósfera a la salida de cada diafragma, mm Hg
- $T_d$  temperatura a la salida de cada diafragma, °K
- $F_T$  caudal total de gases a la salida del cromatógrafo, ml/s
- $\bar{P}$  presión media en la válvula de gases, mm Hg
- $T_m$  temperatura a la entrada del medidor de burbuja, °K
- Señal altura de pico de cada compuesto por la atenuación utilizada, mm

El tiempo de reacción solo interesa para conocer la variación de actividad del catalizador con el grado de utilización, así como en aquellos experimentos en que se determine el cloruro de hidrógeno retenido en el tren de burbujeadores de agua.

Los cálculos realizados con estas variables se especifican en el Apéndice 9.4.



## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para expresar los resultados se ha hecho uso de las siguientes magnitudes:

- *Rendimiento del producto  $i$ ,  $n_i$* : moles de propileno transformados en producto  $i$ /mol de propileno alimentado.
- *Conversión*: moles de propileno transformados en productos/mol de propileno alimentado.
- *Selectividad*: moles de propileno transformados en cloruro de isopropilo y cloruro de alilo/mol de propileno transformado.

Las variables usadas han sido:

- Presión, mm Hg o atmósferas
- Temperatura de reacción,  $t_r$ , °C
- Relación molar cloruro de hidrógeno/propileno en la corriente alimento ( $R_c$ )
- Relación átomos gramo de oxígeno/mol de propileno en la corriente alimento ( $R_o$ )
- Razón masa de catalizador/caudal molar de propileno alimentado, M/F, gramos/milímoles/sg

Para cada producto i se han utilizado los siguientes subíndices:

P: propileno  
I: cloruro de isopropilo  
A: cloruro de alilo  
C: cloruro de hidrógeno  
O: oxígeno  
W: agua

### 5.1 SELECCION DE CATALIZADOR

La selección de catalizador se efectuó en cinco series de experimentos, estudiando el comportamiento de cada uno de ellos en cuanto a su actividad, estabilidad con el tiempo de utilización y selectividad.

Los componentes activos que se indican a continuación se eligieron de acuerdo con la información bibliográfica disponible y con una serie de experimentos previos que se efectuaron con ellos de forma individual.

Todos los catalizadores utilizados, excepto uno, que se indicará en su momento, se depositaron sobre gel de sílice activada con un tamaño de partícula de 50 a 80 mallas A.S.T.M.

Para la denominación de los catalizadores utilizaremos una serie de letras para indicar sus componentes activos, de acuerdo con la siguiente clave:

T: dióxido de telurio	S: cloruro estannoso
V: pentóxido de vanadio	P: ácido ortofosfórico
K: cloruro potásico	F: cloruro férrico
N: cloruro amónico	

seguida de otra serie de cifras, cada una de las cuales indica el porcentaje en peso del componente correspondiente en la serie de letras.

Excepto la temperatura, que se varió durante los experimentos de selección de catalizador, las variables de operación se mantuvieron fijas en los siguientes valores: razón  $M/F = 250$ ,  $R_c = 1$ ,  $R_o = 1$ .

Las cinco series de experimentos realizados fueron:

i) Se ensayaron cuatro catalizadores con dos componentes activos, pentóxido de vanadio y dióxido de telurio, soportados sobre sílice. Todos ellos contenían 1 por 100 del primero, variando la proporción del segundo en 2, 4, 6 y 8 por 100, respectivamente.

Se realizaron secuencias de experimentos con cada uno de ellos a temperaturas de 210, 230 y 250°C, y de nuevo 230°C. En todos los casos el tiempo total de experimentación fué inferior a siete horas.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 5.1.

ii) Se ensayaron cinco catalizadores, con los mismos componentes que los estudiados en la primera serie. Todos ellos contenían 8 por 100 de dióxido de telurio variando la proporción de pentóxido de vanadio en 1, 2, 3, 4 y 5 por 100 respectivamente.

Se observó su comportamiento durante periodos de tiempo de 7 a 10 horas a 230°C y durante un tiempo similar a 250°C.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 5.2.

iii) Se estudió el comportamiento de seis catalizadores durante periodos que oscilaron entre 8 y 25 horas. Todos ellos contenían 8 por 100 de dióxido de telurio y 3 por 100 de pentóxido de vanadio además de uno de los siguientes componentes en la proporción que se indica:

- Cloruro potásico	4 por 100
- Acido ortofosfórico	4 por 100
- Cloruro amónico	4 por 100
- Cloruro amónico	2.5 por 100
- Cloruro estannoso	4 por 100
- Cloruro férrico	4 por 100

La temperatura de reacción fué en todos los casos de 230°C, excepto para el primer catalizador que se ensayó además á 250 y 270°C.

Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 5.3.

iv) Se realizaron experimentos con cuatro catalizadores durante periodos de tiempo comprendidos entre 8 y 24 horas. Todos ellos contenían 8 por 100 de dióxido de telurio y 3 por 100 de pentóxido de vanadio, variando la cantidad de cloruro potásico en 2, 3, 3.5, y 4 por 100 respectivamente.

Todos ellos se probaron a 230°C de temperatura, re-  
señándose los resultados en la Tabla 5.4.

v) Se realizaron experimentos analizando la influencia de pequeñas variaciones de composición alrededor de la del catalizador base TVK-834 sobre la evolución de su actividad con el tiempo de utilización, la selectividad y los rendimientos. También se estudió la dependencia de estas variables respecto al tamaño de partícula del soporte del catalizador.

En la Tabla 5.5 se resumen los resultados.

#### 5.1.1 Degeneración y reactivación del catalizador

Con objeto de seguir la desactivación del catalizador durante periodos de tiempo mayores que los ensayados durante la selección del catalizador, a la vez que de una forma ininterrumpida, se realizó un ensayo que se prolongó durante treinta horas, a  $220^{\circ}\text{C}$ , con razón  $M/F = 1250$  y relaciones molares  $R_O = 1$  y  $R_G = 1$ .

Al cabo de dicho periodo de tiempo, se sometió al catalizador a una reactivación que consistió en pasar aire a  $260^{\circ}\text{C}$  durante tres horas; se volvió a las condiciones de operación y se tomaron muestras de los productos de reacción.

Se pasó entonces sobre el catalizador una mezcla de aire y vapores de ácido nítrico a  $220^{\circ}\text{C}$  durante una hora y media. De nuevo se volvió a las condiciones de operación y se tomaron muestras a los 30 y 75 minutos.

De nuevo se sometió el catalizador a una mezcla aire-ácido nítrico durante dos horas y media, se volvió a las condiciones de operación y se tomaron muestras de los productos de reacción.

En la Tabla 5.6 se resumen los resultados obtenidos.



## 5.2 ESTUDIO CINETICO CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO

### 5.2.1 Experimentos previos

#### *i) Influencia de la temperatura*

Para estudiar esta variable y elegir el intervalo más adecuado para el estudio cinético, se realizaron cinco experimentos con razón  $M/F = 500$  y relaciones molares  $R_O = 1$  y  $R_{Cl} = 1$  variando la temperatura de  $150$  a  $260^\circ\text{C}$ . Los resultados se reseñan en la Tabla 5.7.

#### *ii) Influencia de la relación molar oxígeno-propileno*

Se realizaron tres experimentos para valores de  $R_O$  comprendidos entre  $0.55$  y  $1.58$  a una temperatura de  $210^\circ\text{C}$ , relación molar  $R_{Cl} = 1$  y razón  $M/F = 500$ . Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.8, experimentos R-1 a R-3.

#### *iii) Influencia de la relación molar cloruro de hidrógeno-propileno*

Se realizaron tres experimentos para valores de  $R_{Cl}$  comprendidos entre  $0.55$  y  $1.58$  a una temperatura de  $210^\circ\text{C}$ , relación molar  $R_O = 1$  y razón  $M/F = 500$ . Los resultados se resumen en la Tabla 5.8, experimentos R-3 a R-5.

#### *iv) Influencia de la razón M/F*

Se realizaron ocho experimentos con relaciones molares  $R_O = 1$  y  $R_{Cl} = 1$ , a  $210^\circ\text{C}$  y con razones  $M/F$  comprendi

das entre 100 y 800. Los resultados se resumen en la Tabla 5.9.

v) *Variación de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización para relaciones molares extremas*

Se realizaron seis experimentos a una temperatura de 210°C, relación molar  $R_c = 1$  y razón M/F = 250 con valores de relación molar  $R_o$ , progresivamente decrecientes, entre 1 y 0.6 con objeto de determinar la influencia de esta variable en la evolución de la actividad del catalizador. Los resultados se resumen en la Tabla 5.10.

Por otra parte, se realizaron siete experimentos a una temperatura de 210°C, relación molar  $R_o = 1$  y razón M/F = 250 con valores de relación molar  $R_c$ , progresivamente crecientes, entre 1 y 1.63, con análogo propósito al del párrafo anterior. Los resultados aparecen expuestos en la Tabla 5.11.

### 5.2.2 Experimentos cinéticos

Se realizaron 48 experimentos útiles con el catalizador seleccionado. Las condiciones de operación fueron:

Temperatura, $t_r$ :	160, 190, 220°C
Relación molar $R_c$ :	0.8, 1.4
Relación molar $R_o$ :	0.9, 1.4
Razón M/F:	125, 250, 500, 750

Todos los experimentos se realizaron con un caudal de propileno de 0.200 mmoles/sg aproximadamente.

En la numeración de los experimentos se sigue la siguiente clave:

Dos primeras cifras: indican los valores de  $R_c$  y  $R_o$  para cada temperatura:

$t_r$	$R_c$	$R_o$	0.8	0.8	1.4	1.4
	$R_c$	$R_o$	1.4	0.9	1.4	0.9
160			11	12	13	14
190			21	22	23	24
220			31	32	33	34

Tercera cifra: indica la razón M/F:

M/F	125	250	500	750
Cifra	1	2	3	4

En la Tabla 5.12 se resumen los valores de los rendimientos de cada producto y la selectividad alcanzada en cada experimento cinético.

### 5.3 CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES

Se determinó la superficie específica de los soportes y del catalizador seleccionado, recién preparado y utilizado, en un Sorptómetro Perkin-Elmer, modelo 212D, siguiendo el método B.E.T.

En la Tabla 5.13 se resumen los resultados obtenidos.

Por otra parte, con objeto de disponer de datos semi-cuantitativos sobre la adsorción de los distintos productos sobre el catalizador, se realizó una serie de experimentos en los que se inyectaron cada uno de ellos en un cromatógrafo Hewlet-Packard modelo 5700A, con detector de conductividad térmica, utilizando una columna rellena con el

catalizador seleccionado usado. El horno se mantuvo a 170°C. Los productos se eluyeron con helio como gas portador.

En la Tabla 5.14 se resumen los resultados obtenidos.

TABLA 5.1

Selección de catalizador

Condición de diseño

$$M/F = 250, R_C = 1, R_O = 1$$

Expto.	Catalizador	Temperatura	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
S-21	TV-21	210	0.749	0.085	0.156	0.251	0.960
S-22		230	0.755	0.059	0.170	0.245	0.938
S-23		250	0.778	0.027	0.165	0.222	0.865
S-24		230	0.788	0.055	0.141	0.212	0.929
S-25	TV-41	210	0.688	0.101	0.201	0.312	0.968
S-26		230	0.706	0.061	0.218	0.294	0.949
S-27		250	0.744	0.034	0.192	0.256	0.883
S-28		230	0.756	0.057	0.172	0.244	0.938
S-29	TV-61	210	0.651	0.099	0.240	0.348	0.974
S-30		230	0.700	0.058	0.223	0.300	0.940
S-31		250	0.736	0.033	0.200	0.264	0.886
S-32		230	0.767	0.056	0.162	0.233	0.935

TABLA 5.1 (continuación)

Expto.	Catalizador	Temperatura	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
S-33	TV-81	210	0.616	0.120	0.252	0.382	0.987
S-34		230	0.667	0.056	0.257	0.333	0.940
S-35		250	0.747	0.033	0.201	0.253	0.925
S-36		230	0.761	0.054	0.170	0.239	0.937

TABLA 5.2

Selección de catalizador

Selección de catalizador

M/F = 250,  $R_C=1$ ,  $R_O=1$

M/F = 250,  $R_C=1$ ,  $R_O=1$

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
S-37	135	0.652	0.058	0.264	0.348	0.925
TV-81	270	0.702	0.060	0.225	0.298	0.956
230°C	345	0.727	0.060	0.201	0.273	0.956
	450	0.751	0.059	0.176	0.249	0.944
	510	0.794	0.053	0.133	0.206	0.903
S-38	50	0.560	0.035	0.317	0.440	0.805
TV-81	80	0.595	0.035	0.296	0.405	0.817
250°C	200	0.715	0.033	0.208	0.285	0.846
	350	0.796	0.035	0.163	0.204	0.971
	440	0.807	0.034	0.136	0.193	0.881
	490	0.814	0.034	0.121	0.181	0.861

TABLA 5.2 (continuación)

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador (min)	n <sub>p</sub>	n <sub>I</sub>	n <sub>A</sub>	Conversión	Selectividad
S-39	55	0.619	0.053	0.286	0.381	0.890
TV-82	185	0.668	0.051	0.268	0.332	0.961
230°C	345	0.712	0.054	0.222	0.288	0.958
	430	0.731	0.055	0.217	0.269	0.995
	515	0.755	0.051	0.198	0.245	0.995
S-40	60	0.629	0.030	0.371	0.371	0.898
250°C	310	0.708	0.032	0.240	0.292	0.932
TV-82	430	0.737	0.030	0.219	0.263	0.947
S-41	45	0.650	0.057	0.278	0.350	0.957
TV-83	200	0.678	0.057	0.271	0.322	0.995
230°C	330	0.687	0.057	0.258	0.313	0.995
	450	0.704	0.058	0.243	0.296	0.995



TABLA 5.2 (continuación)

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador (min)	n <sub>P</sub>	n <sub>I</sub>	n <sub>A</sub>	Conversión	Selectividad
S-42	60	0.664	0.037	0.300	0.336	0.995
TV-83	140	0.690	0.039	0.284	0.310	0.995
250°C	265	0.715	0.038	0.245	0.285	0.995
	380	0.736	0.039	0.242	0.264	0.995
S-43	210	0.586	0.056	0.261	0.414	0.766
TV-84	300	0.677	0.053	0.216	0.323	0.833
230°C	830	0.740	0.052	0.194	0.260	0.946
S-44	45	0.609	0.033	0.244	0.391	0.708
TV-84	100	0.627	0.034	0.248	0.373	0.756
250°C	205	0.634	0.033	0.240	0.366	0.746
	360	0.645	0.037	0.218	0.355	0.718
	500	0.645	0.032	0.175	0.355	0.583

TABLA 5.2 (continuación)

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
S-45	60	0.557	0.044	0.192	0.443	0.533
TV-85	140	0.590	0.046	0.193	0.410	0.583
230°C	280	0.596	0.045	0.172	0.404	0.537
	385	0.601	0.042	0.164	0.399	0.516
	480	0.601	0.041	0.164	0.399	0.516
S-46	40	0.499	0.028	0.172	0.501	0.399
TV-85	150	0.502	0.026	0.167	0.498	0.388
250°C	275	0.510	0.026	0.156	0.490	0.371
	425	0.525	0.025	0.140	0.475	0.347
	505	0.529	0.024	0.136	0.471	0.339

TABLA 5.3

Selección de catalizador

M/F = 250,  $R_C=1$ ,  $R_O=1$

Experimento	Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_P$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
S-47	70	0.624	0.062	0.163	0.376	0.598
TVK-834	150	0.628	0.054	0.165	0.372	0.589
230°C	200	0.628	0.055	0.166	0.372	0.594
	310	0.632	0.055	0.165	0.368	0.598
	400	0.641	0.059	0.169	0.359	0.635
	485	0.650	0.058	0.165	0.350	0.637
S-48	525	0.668	0.037	0.168	0.332	0.617
TVK-834	630	0.660	0.038	0.167	0.340	0.603
250°C	780	0.660	0.037	0.165	0.340	0.594
	910	0.668	0.038	0.167	0.332	0.617
	990	0.677	0.037	0.159	0.323	0.607

TABLA 5.3 (continuación)

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador (min)	n <sub>P</sub>	n <sub>I</sub>	n <sub>A</sub>	Conversión	Selectividad
S-49	1080	0.695	0.021	0.173	0.305	0.636
TVK-834	1150	0.696	0.021	0.161	0.304	0.599
270°C	1290	0.706	0.023	0.158	0.294	0.616
	1490	0.711	0.023	0.157	0.289	0.623
S-50	45	0.532	0.056	0.344	0.468	0.735
TVP-834	170	0.611	0.059	0.263	0.389	0.828
230°C	300	0.673	0.059	0.205	0.322	0.820
	390	0.707	0.061	0.178	0.293	0.816
S-51	150	0.664	0.052	0.133	0.336	0.551
TVN-834	510	0.656	0.054	0.133	0.344	0.544
230°C						

TABLA 5.3 (continuación)

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
S-52	65	0.655	0.056	0.225	0.345	0.814
TVN-83-2.5	210	0.663	0.050	0.208	0.337	0.766
230°C	270	0.686	0.051	0.190	0.314	0.768
	515	0.693	0.051	0.179	0.307	0.749
S-53	100	0.580	0.057	0.238	0.420	0.702
TVS-834	170	0.595	0.052	0.232	0.405	0.716
230°C	380	0.642	0.050	0.198	0.358	0.693
	530	0.682	0.050	0.178	0.318	0.717
S-54	120	0.765	0.057	0.039	0.235	0.409
TVF-834	240	0.780	0.060	0.011	0.220	0.323
230°C						

TABLA 5.4

Selección de catalizador

M/F = 250,  $R_C=1$ ,  $R_O=1$ ,  $t_r=230$

Experimento Catalizador	Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
S-55	25	0.566	0.054	0.245	0.434	0.689
TVK-832	145	0.577	0.053	0.225	0.423	0.657
	280	0.586	0.052	0.218	0.414	0.652
	380	0.588	0.052	0.214	0.412	0.646
	500	0.590	0.053	0.211	0.410	0.644
S-56	60	0.570	0.060	0.222	0.430	0.656
TVK-833	150	0.591	0.055	0.217	0.409	0.665
	290	0.614	0.056	0.211	0.386	0.692
	410	0.621	0.057	0.207	0.379	0.697
	510	0.644	0.057	0.206	0.356	0.739

TABLA 5.4 (continuación)

Experimento	Tiempo de utilización catalizador (min)	n <sub>p</sub>	n <sub>I</sub>	n <sub>A</sub>	Conversión	Selectividad
S-57	50	0.639	0.064	0.193	0.361	0.712
TVK-83-3.5	160	0.640	0.060	0.190	0.360	0.695
	350	0.654	0.060	0.186	0.346	0.711
	530	0.666	0.061	0.184	0.334	0.734
	575	0.679	0.062	0.181	0.321	0.757
	710	0.686	0.060	0.173	0.314	0.742
	840	0.690	0.060	0.170	0.310	0.742
	1050	0.696	0.060	0.162	0.304	0.730
S-58	70	0.624	0.062	0.163	0.376	0.598
TVK-834	150	0.628	0.054	0.165	0.372	0.589
	200	0.628	0.055	0.166	0.372	0.598
	310	0.632	0.055	0.165	0.368	0.598
	400	0.641	0.059	0.169	0.359	0.635
	485	0.650	0.058	0.165	0.350	0.637

TABLA 5.5

Selección de catalizador

M/F = 250,  $R_C=1$ ,  $R_O=1$

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
S-59	60	0.600	0.056	0.249	0.400	0.762
TVK-1034	170	0.609	0.056	0.226	0.391	0.721
230°C	270	0.617	0.055	0.217	0.383	0.710
	465	0.628	0.052	0.207	0.372	0.696
	530	0.623	0.054	0.205	0.377	0.687
	700	0.630	0.055	0.200	0.370	0.690
S-60	50	0.620	0.058	0.210	0.380	0.705
TVK-1045	170	0.620	0.056	0.207	0.380	0.692
230°C	300	0.621	0.056	0.205	0.379	0.689
	480	0.626	0.056	0.204	0.374	0.695
	510	0.632	0.056	0.203	0.368	0.704
	590	0.638	0.056	0.205	0.362	0.721

(continúa)



TABLA 5.5 (continuación)

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador (min)	n <sub>P</sub>	n <sub>I</sub>	n <sub>A</sub>	Conversión	Selectividad
S-60	830	0.640	0.055	0.201	0.360	0.711
(continuación)	990	0.640	0.054	0.199	0.360	0.703
	1040	0.641	0.051	0.200	0.359	0.699
	1170	0.645	0.052	0.192	0.355	0.687
	1310	0.655	0.051	0.187	0.345	0.690
	1520	0.663	0.051	0.183	0.337	0.694
S-61	80	0.566	0.051	0.171	0.434	0.512
TVK-9-3.5-4.5	150	0.580	0.049	0.176	0.420	0.536
230°C	280	0.590	0.050	0.182	0.410	0.566
	510	0.602	0.052	0.180	0.398	0.583
	570	0.622	0.052	0.173	0.378	0.595
	680	0.626	0.052	0.171	0.374	0.596
	980	0.626	0.052	0.173	0.374	0.602

TABLA 5.5 (continuación)

Experimento Catalizador Temperatura	Tiempo de utilización catalizador	n <sub>p</sub>	n <sub>I</sub>	n <sub>A</sub>	Conversión	Selectividad
260°C	1030	0.630	0.027	0.188	0.370	0.581
	1180	0.627	0.026	0.187	0.373	0.571
	1360	0.623	0.025	0.187	0.377	0.562
	1540	0.630	0.027	0.186	0.370	0.576
S-62	45	0.680	0.054	0.190	0.320	0.762
TVK-834 sobre	190	0.680	0.052	0.185	0.320	0.741
sílice 100-140	450	0.680	0.051	0.186	0.320	0.741
230°C	540	0.686	0.053	0.188	0.314	0.768
260°C	570	0.686	0.023	0.187	0.314	0.669
	700	0.688	0.021	0.181	0.312	0.647
	860	0.688	0.023	0.181	0.312	0.654
	1020	0.690	0.023	0.183	0.310	0.655
			0.023			

TABLA 5.6

Degeneración y reactivación del catalizador

$t_r = 220^\circ\text{C}$ ,  $M/F = 250$ ,  $R_c = 1$ ,  $R_o = 1$

Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
90	0.731	0.068	0.183	0.269	0.933
480	0.752	0.054	0.176	0.248	0.927
800	0.768	0.050	0.167	0.232	0.935
1160	0.790	0.047	0.152	0.210	0.948
1430	0.800	0.043	0.138	0.200	0.905
1800	0.805	0.044	0.127	0.195	0.877
3 HORAS A $260^\circ\text{C}$ PASANDO 0.476 mmoles/sg DE AIRE					
+ 60	0.778	0.049	0.153	0.222	0.910
1.5 HORAS A $220^\circ\text{C}$ PASANDO 0.476 mmoles/sg DE AIRE + 0.139 mmoles/sg DE ACIDO NITRICO					

(continúa)

TABLA 5.6 (continuación)

Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
+ 30	0.747	0.059	0.174	0.253	0.921
+ 90	0.748	0.058	0.175	0.252	0.925
2.5 HORAS A 220°C PASANDO 0.476 mmoles/sg DE AIRE + 0.139 mmoles/sg DE ACIDO NITRICO					
+ 60	0.725	0.067	0.185	0.275	0.916

TABLA 5.7

Influencia de la temperatura

$M/F = 500$ ,  $R_C=1$ , y  $R_O=1$

Experimento	Temperatura	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
T-1	150	0.563	0.324	0.122	0.447	0.997
T-2	170	0.567	0.265	0.168	0.433	0.997
T-3	200	0.610	0.144	0.211	0.390	0.910
T-4	230	0.662	0.056	0.217	0.338	0.808
T-5	260	0.667	0.024	0.208	0.332	0.699
	280		0.021	0.203		

TABLA 5.8

Influencia de las relaciones molares oxígeno/propileno y cloruro de hidrógeno/propileno

M/F = 500,  $t_r = 210^\circ\text{C}$

Expto.	$R_c$	$R_o$	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
R-1	1	0.55	0.563	0.137	0.250	0.437	0.886
R-2	1	1.58	0.729	0.070	0.180	0.271	0.926
R-3	1	1	0.640	0.110	0.218	0.360	0.911
R-4	0.55	1	0.756	0.052	0.147	0.244	0.815
R-5	1.58	1	0.612	0.115	0.253	0.388	0.948

TABLA 5.9

Influencia de la razón M/F

$t_r = 210^\circ\text{C}$ ,  $R_c = 1$ ,  $R_o = 1$

Experimento	M/F	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
M-1	100	0.810	0.078	0.101	0.190	0.947
M-2	200	0.736	0.101	0.143	0.264	0.924
M-3	300	0.695	0.105	0.172	0.305	0.908
M-4	400	0.672	0.108	0.193	0.328	0.918
M-5	500	0.651	0.110	0.204	0.349	0.900
M-6	600	0.635	0.111	0.213	0.365	0.888
M-7	700	0.619	0.115	0.220	0.381	0.880
M-8	800	0.610	0.114	0.225	0.390	0.869
					0.396	0.860

TABLA 5.10

Variación de la actividad del catalizador con el tiempo, para  $R_o$  inferiores a 1

$t_r = 210^\circ\text{C}$ ,  $R_c = 1$ ,  $M/F = 250$

Expto.	$R_o$	Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
E-1	1	90	0.704	0.103	0.176	0.296	0.711
E-2	1	270	0.712	0.095	0.173	0.288	0.931
E-3	0.8	420	0.695	0.103	0.187	0.305	0.950
E-4	0.8	560	0.710	0.101	0.170	0.290	0.935
E-5	0.6	600	0.698	0.104	0.174	0.302	0.922
E-6	0.6	810	0.728	0.093	0.156	0.272	0.917



TABLA 5.11

Variación de la actividad del catalizador con el tiempo, para  $R_c$  superiores a 1

$t_r = 210^\circ\text{C}$ ,  $R_o = 1$ ,  $M/F = 250$

Expto.	$R_c$	Tiempo de utilización catalizador (min)	$n_p$	$n_I$	$n_A$	Conversión	Selectividad
E-7	1.0	90	0.704	0.106	0.174	0.296	0.946
E-8	1.3	120	0.644	0.119	0.200	0.356	0.896
E-9	1.3	300	0.638	0.114	0.196	0.362	0.856
E-10	1.3	420	0.634	0.102	0.189	0.366	0.796
E-11	1.6	480	0.620	0.104	0.199	0.380	0.797
E-12	1.6	810	0.670	0.086	0.171	0.330	0.779
E-13	1.0	900	0.738	0.062	0.139	0.262	0.769

TABLA 5.12

Curvas de distribución

Experimento	$n_P$	$n_I$	$n_A$	Selectividad
111	0.830	0.110	0.060	0.995
112	0.725	0.181	0.994	0.995
113	0.632	0.235	0.133	0.995
114	0.584	0.254	0.161	0.995
121	0.787	0.144	0.069	0.995
122	0.662	0.233	0.105	0.995
123	0.574	0.283	0.142	0.995
124	0.521	0.311	0.168	0.995
131	0.780	0.152	0.069	0.995
132	0.628	0.260	0.112	0.995
133	0.496	0.339	0.165	0.995
134	0.426	0.373	0.199	0.995
141	0.726	0.194	0.080	0.995
142	0.547	0.328	0.125	0.995
143	0.411	0.415	0.174	0.995
144	0.331	0.454	0.215	0.995
211	0.809	0.097	0.094	0.995
212	0.740	0.127	0.133	0.995
213	0.661	0.144	0.176	0.944
214	0.603	0.151	0.201	0.887
221	0.754	0.124	0.122	0.995
222	0.675	0.161	0.164	0.995
223	0.597	0.170	0.204	0.928
224	0.532	0.178	0.231	0.874
231	0.738	0.138	0.124	0.995
232	0.659	0.169	0.172	0.995
233	0.530	0.197	0.240	0.930
234	0.456	0.208	0.276	0.890
241	0.680	0.166	0.154	0.995

TABLA 5.12 (continuación)

Experimento	$n_P$	$n_I$	$n_A$	Selectividad
242	0.585	0.211	0.203	0.995
243	0.480	0.234	0.277	0.983
244	0.389	0.249	0.305	0.907
311	0.825	0.045	0.130	0.995
312	0.784	0.059	0.158	0.995
313	0.705	0.066	0.188	0.861
314	0.624	0.068	0.212	0.755
321	0.768	0.053	0.156	0.901
322	0.715	0.068	0.183	0.881
323	0.635	0.074	0.229	0.830
324	0.555	0.081	0.244	0.730
331	0.772	0.061	0.168	0.995
332	0.709	0.081	0.208	0.995
333	0.610	0.092	0.266	0.918
334	0.516	0.095	0.305	0.826
341	0.750	0.071	0.185	0.976
342	0.644	0.091	0.247	0.949
343	0.519	0.096	0.319	0.863
344	0.420	0.105	0.334	0.757

TABLA 5.13

Superficies específicas de catalizadores y soportes

Catalizador o soporte	m <sup>2</sup> /gr
Sílice 50-70 mallas A.S.T.M. Activada	500
Sílice 100-140 mallas A.S.T.M. Activada	605
Catalizador nuevo (recién preparado) do)	278 278
Catalizador en uso	120 120

TABLA 5.14

Experimentos cromatográficos de adsorción

Columna: 2 m de longitud y 1/8" D.I.

Relleno: catalizador usado TVK-9-3.5-4.5 sílice 100-140

Temperatura del horno: 170°C

Gas portador: Helio; caudal: 17 ml/min

Compuesto	Pico (forma)	t <sub>r</sub> retención	Observaciones
Metano	esbelto	1'	tiempo muerto
Propileno	esbelto	1'	no se retiene
Aire	esbelto	1'	no se retiene
Oxígeno	esbelto	1'	no se retiene
ClH <sub>4</sub>	esbelto	1' 1"	no se retiene
Cl-isopropilo	aplanado	4'	a 4' empieza y el máximo a tiempo variable
Cl-alilo	muy aplanado	26'	a 26' empieza y el máximo a tiempo variable
Agua	esbelto con cola	2' 5"	cola prolongada

## 6. DISCUSION DE RESULTADOS

### 6.1 SELECCION DE CATALIZADOR

#### 6.1.1 Elección de los componentes activos

Como fase previa a la selección de un catalizador adecuado para la oxiclорación de propileno se procedió a determinar qué componentes activos debían utilizarse.

En nuestros laboratorios se disponía de un catalizador que conduce a resultados óptimos en la oxidación de cloruro de hidrógeno a cloro y que también proporcionó los mejores resultados en la oxiclорación de metano. Por ello, se decidió tomarlo como punto de partida de la presente investigación.

Los primeros experimentos realizados con el mismo resultaron totalmente negativos ya que la presencia de propileno tenía un efecto desactivante, haciendo decrecer la conversión a cloro desde un 70 por 100 (prácticamente el valor de equilibrio) a un 15 por 100. Por otra parte, la cloración del hidrocarburo era defectuosa ya que por debajo de 350°C la selectividad era reducida (de acuerdo con lo indicado en la Introducción, se obtenía preferentemente el producto de adición, 1,2-dicloropropano) y por encima de este valor, aunque se favorecía la sustitución, se producía

también la combustión en extensión creciente.

A la vista de estos resultados, se optó por ensayar el dióxido de telurio como componente activo, basándose en la información bibliográfica que se indica en la Introducción.

De una serie de experimentos previos semicuantitativos se pudieron sacar las siguientes conclusiones:

- El dióxido de telurio como componente activo, confiere al catalizador una actividad, en cuanto a rendimiento de cloruro de alilo, superior a la de los catalizadores con base de cloruro cúprico.
- La temperatura de reacción ha de ser necesariamente menor a causa de la volatilidad de los compuestos de telurio.
- La gel de sílice activada de elevada superficie específica resulta ser el soporte más idóneo.
- La selectividad es elevada, no apareciendo el producto de adición.
- Tanto en presencia, como en ausencia de propileno, no se detecta cloro en los productos de reacción lo que parece indicar que la reacción de Deacon no interviene en el proceso.
- La volatilidad del dióxido y, principalmente, de los cloruros de telurio implica una rápida disminución de la actividad del catalizador con el tiempo de utilización.

Como consecuencia, se decidió la optimación de un

catalizador con base de dióxido de telurio soportado sobre gel de sílice que condujera a un rendimiento elevado de cloruro de alilo y que a la vez mantuviera constante su actividad durante periodos de tiempo más dilatados.

#### 6.1.2 Optimación del catalizador

La optimación del catalizador se realizó por aproximaciones sucesivas siguiendo la técnica de variación aleatoria de una variable.

##### *i) Optimación del contenido de dióxido de telurio y de pentóxido de vanadio*

En primer lugar, se fijó arbitrariamente el contenido de pentóxido de vanadio en un 1 por 100 y se prepararon catalizadores con 2, 4, 6 y 8 por 100 de dióxido de telurio soportados sobre gel de sílice activada de granulometría 50-80 mallas A.S.T.M.

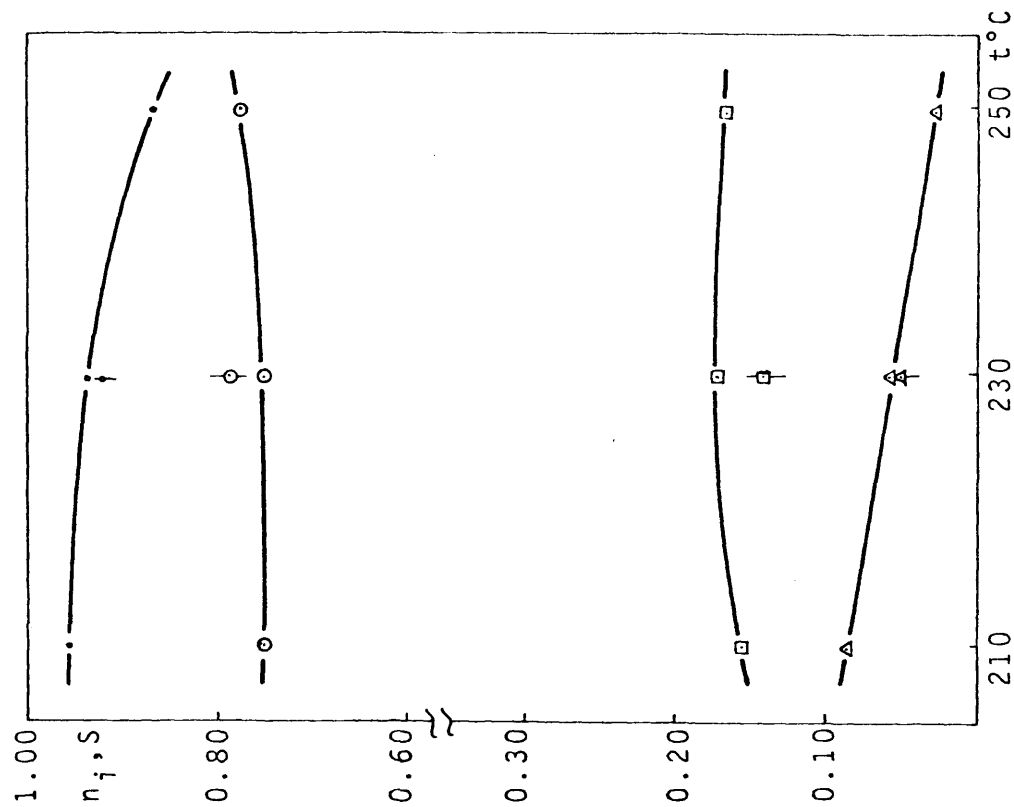
Con cada uno de estos catalizadores se realizó un experimento en el que se siguió la secuencia de 210, 230, y 250°C volviendo de nuevo al valor intermedio de temperatura. Con la repetición de la temperatura 230°C se pretendió tener un índice de la variación de la actividad del catalizador.

En las Figuras 6.1 y 6.2 se han representado los resultados alcanzados con cada uno de ellos, que se encuentran reseñados en la Tabla 5.1.

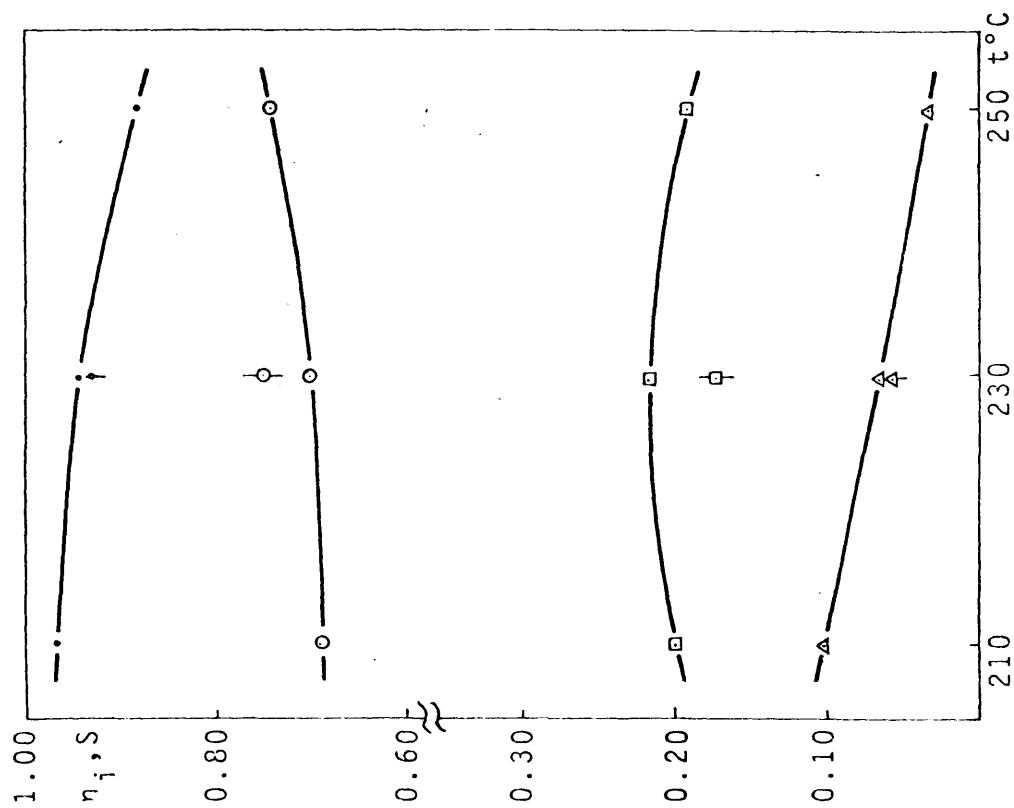
De la consideración de ambas figuras se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La selectividad se mantiene a un nivel elevado, prácticamente independiente de la composición del catali





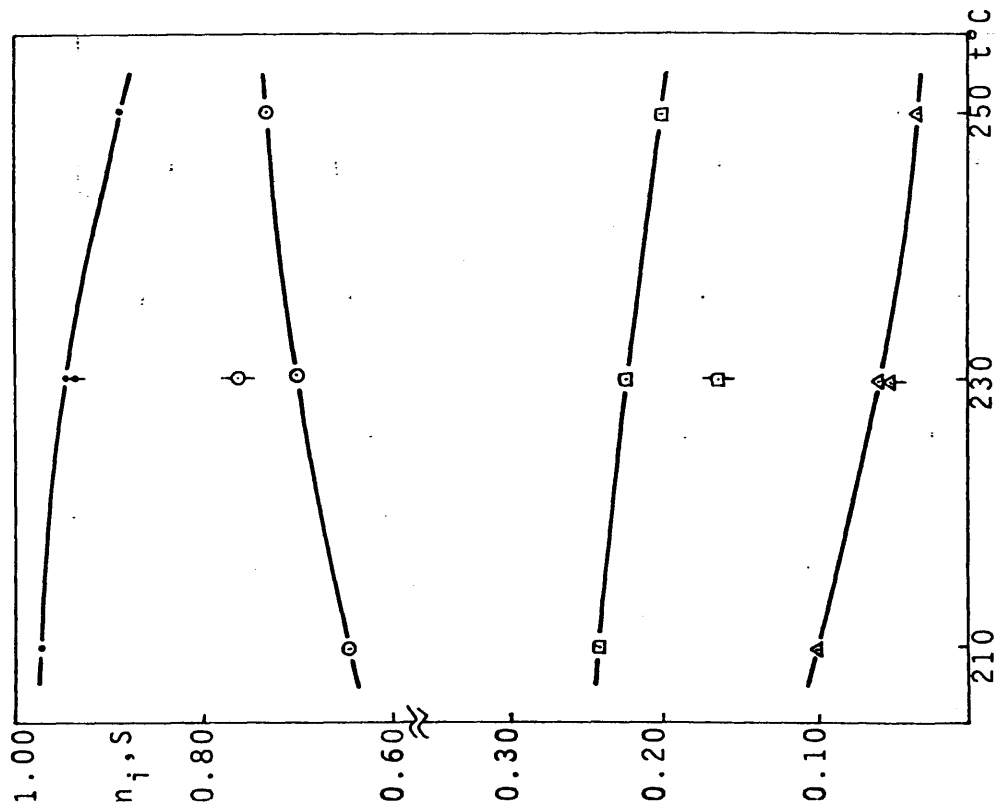
catalizador TV-21



catalizador TV-41

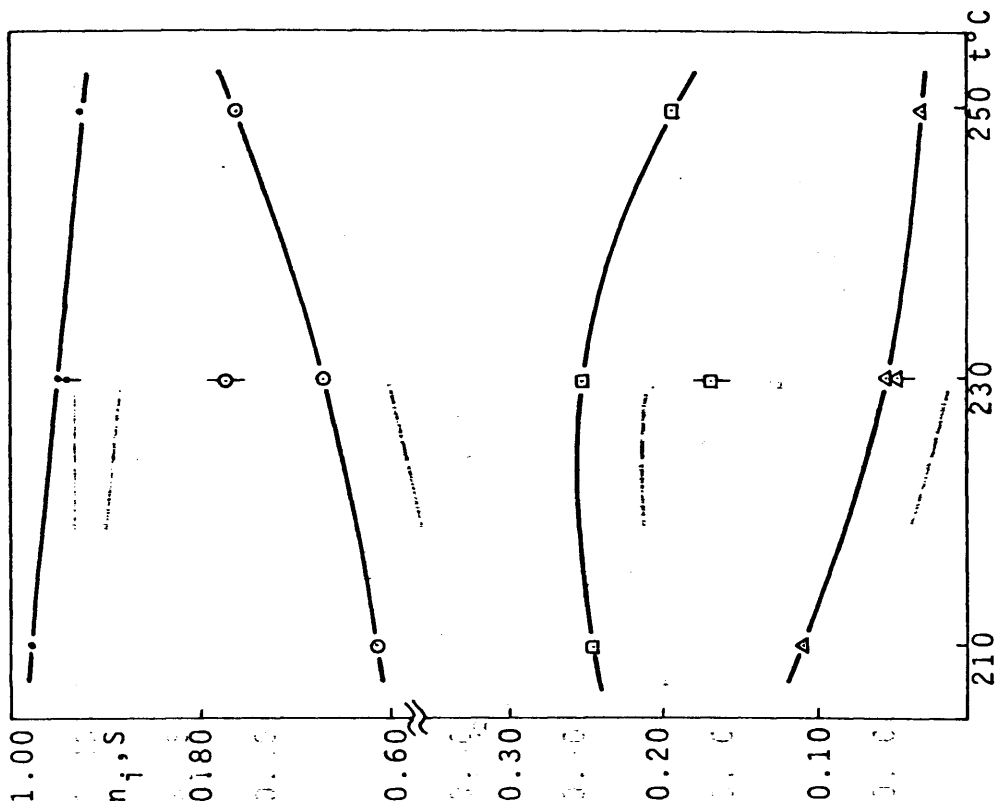
• selectividad; o propileno; □ cloruro de alilo; Δ cloruro de isopropilo; | repetición

Figura 6.1 SELECCION DE CATALIZADOR. Contenido de dióxido de telurio. TV-21 y TV-41



catalizador TV-61

• selectividad; o propileno; □ cloruro de alilo; ▲ cloruro de isopropilo; | repetición



catalizador TV-81

Figura 6.2 SELECCION DE CATALIZADOR. Contenido de dióxido de teluro. TV-61 y TV-81

zador y decrece al aumentar la temperatura de reacción. Por otra parte, al comparar los dos experimentos realizados a 230°C con diferentes tiempos de utilización, se deduce que es sensiblemente independiente de dicho tiempo de utilización del catalizador.

- El rendimiento en cloruro de isopropilo parece independiente de la composición del catalizador y decrece también al elevarse la temperatura de reacción.
- El rendimiento inicial en cloruro de alilo es tanto más elevado cuanto mayor es el contenido de dióxido de telurio del catalizador; si bien se observa un apreciable aumento de rendimiento inicial al pasar del catalizador TV-21 al TV-41, este aumento se hace menor al comparar este último con el TV-61 y se hace muy pequeño al llegar al TV-81.
- Para todos los catalizadores, la actividad (o más concretamente, el rendimiento en cloruro de alilo) decrece con el tiempo de utilización, aunque es de destacar que este efecto es mucho más pronunciado a medida que aumenta el contenido de dióxido de telurio del catalizador. Merece señalarse que al cabo de toda la secuencia de temperaturas, con los tres últimos catalizadores se alcanza un rendimiento en cloruro de alilo que es sensiblemente igual al rendimiento inicial (a 230°C) del catalizador TV-21.

Como consecuencia de estas conclusiones, especialmente de las dos últimas, se juzgó conveniente no rebasar el 8 por 100 de dióxido de telurio en el catalizador, aunque esta decisión resultara un tanto arbitraria.

A continuación, fijado el contenido de dióxido de

teluro en el 8 por 100, se prepararon catalizadores con un 1, 2, 3, 4 y 5 por 100 de pentóxido de vanadio.

Vista la importancia que, en el proceso, tiene la variación de la actividad del catalizador y el carácter estabilizante que se atribuye al pentóxido de vanadio como componente del mismo (13) la selección del contenido óptimo de este compuesto se efectuó analizando la variación del rendimiento en cloruro de alilo durante periodos de tiempo que oscilaron en torno a las 18 horas. Para cada catalizador se realizaron dos experimentos a 230 y 250°C.

En las Figuras 6.3 y 6.4 se han representado los resultados obtenidos, que se encuentran reseñados en la Tabla 5.2. De estos resultados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La selectividad alcanza un valor máximo para un contenido de pentóxido de vanadio del 3 por 100 (catalizador TV-83). Para mayores contenidos de este componente, la selectividad desciende de forma acusada, probablemente debido a su acción oxidante. Por otra parte, para cada catalizador la selectividad es menor a 250 que a 230°C.
- El rendimiento en cloruro de isopropilo parece ser independiente de la composición del catalizador y tanto menor cuanto más elevada es la temperatura de reacción.
- El rendimiento inicial de cloruro de alilo es prácticamente independiente de la composición en los tres primeros catalizadores (TV-81, TV-82 y TV-83). pero a partir de este último decrece al aumentar el contenido de pentóxido de vanadio.

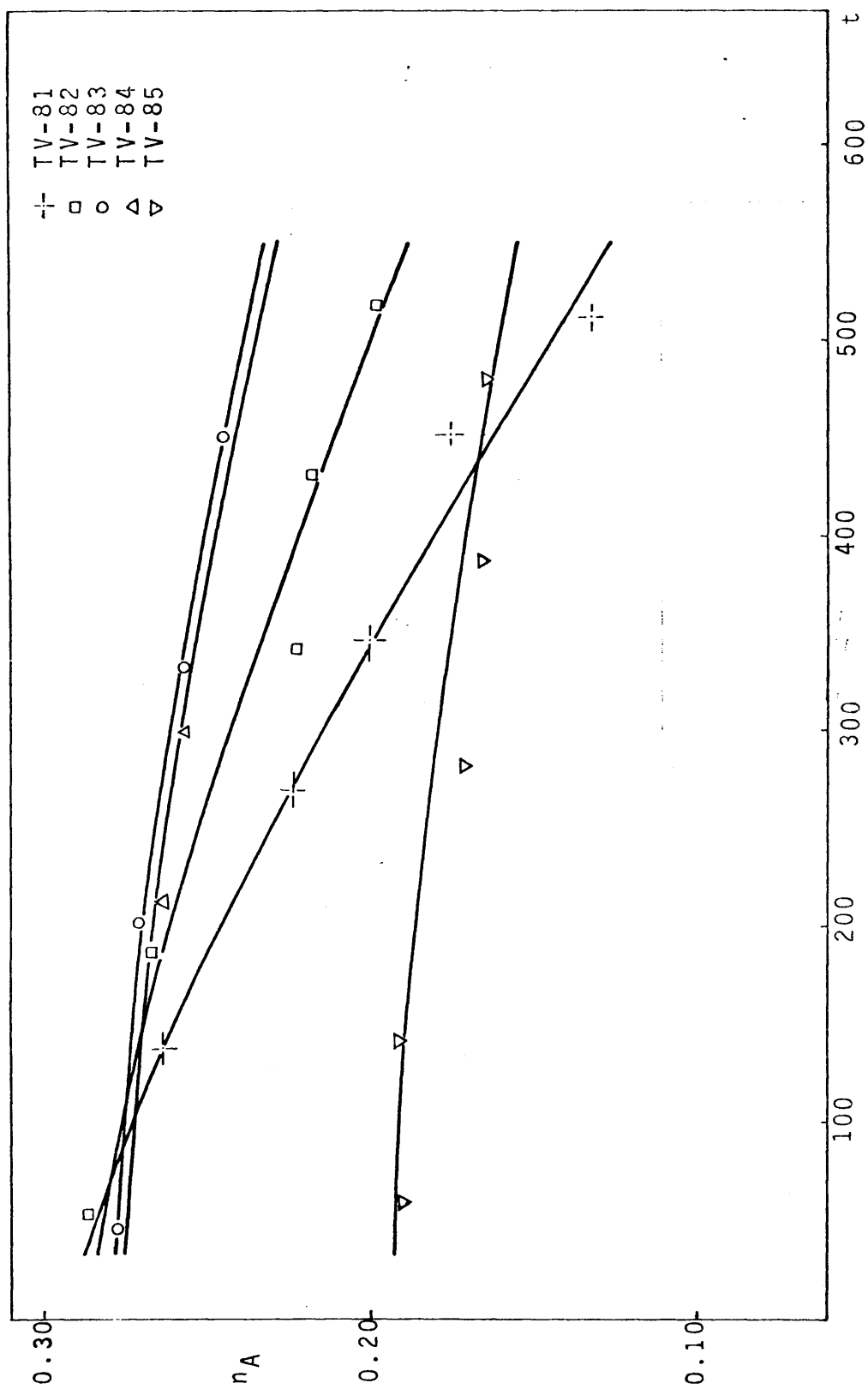


Figura 6.3 SELECCION DE CATALIZADOR. Optimación del contenido de vanadio.  $t_r = 230^{\circ}\text{C}$

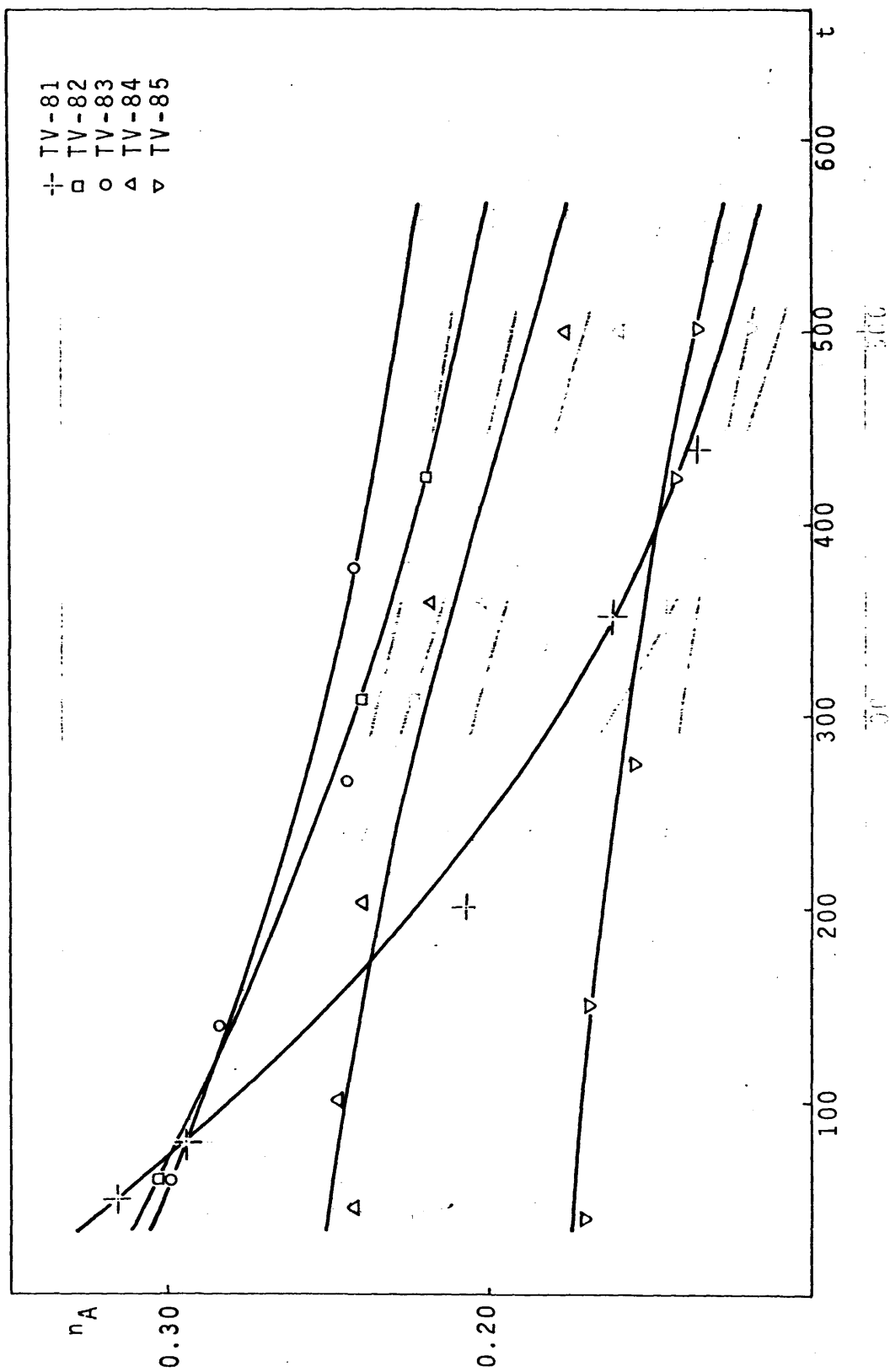


Figura 6.4 SELECCION DE CATALIZADOR. Optimación del contenido de vanadio.  $t_r = 260^{\circ}\text{C}$

- El rendimiento final de cloruro de alilo alcanza un valor máximo para un contenido de pentóxido de vanadio del 3 por 100 (catalizador TV-83). A partir de este valor, el rendimiento decrece tanto más cuanto mayor es el contenido del citado componente.

En las Figuras 6.3 y 6.4 se observa que la pendiente de las curvas, que indica el grado de estabilización que el pentóxido de vanadio confiere al catalizador, es mínima y prácticamente constante para los tres últimos.

Se llega pues a la conclusión de que el contenido óptimo de pentóxido de vanadio, para un 8 por 100 de dióxido de teluro, es del 3 por 100.

#### *ii) Elección del tercer componente del catalizador*

Tomando como base la composición del TV-83 se decidió proseguir el desarrollo del catalizador en el sentido de tratar de encontrar un tercer componente que mejorara las características del mismo: bien que aumentara su estabilidad, o que actuara como promotor en el sentido de exaltar la actividad catalítica del dióxido de teluro.

Para ello, se ensayó la aditivación del catalizador TV-83 con un 4 por 100 de distintos componentes elegidos en función de la información bibliográfica disponible.

A continuación se discuten los resultados obtenidos con cada catalizador:

##### *a) Cloruro potásico*

Varios autores utilizan el cloruro potásico y otros cloruros alcalinos como aditivos de catalizadores con

con base de compuestos de telurio (10), (11), (14), (19) y (20) sugiriendo que este compuesto disminuye la volatilidad de los compuestos lábiles. Por ello, se juzgó conveniente comprobar la acción que el cloruro potásico pudiera tener sobre la estabilidad de nuestro catalizador. Para ello se preparó un catalizador con un 4 por 100 de este compuesto (TVK-834), ensayándose a 230°C durante 8 horas.

En la Figura 6.5 se han representado los resultados obtenidos que se indican en la Tabla 5.3. En ellos, puede observarse que aunque el rendimiento inicial en cloruro de alilo ha descendido hasta el 60 por 100 del que inicialmente proporciona el mismo catalizador sin cloruro potásico (TV-83) esta diferencia se hace menor al cabo de las 8 horas de utilización situándose en el 70 por 100, debido a que la actividad del catalizador se mantiene constante durante todo el experimento.

A la vista de estos resultados se decidió continuar el experimento durante otro periodo de 8 horas, en unas condiciones más drásticas de temperatura (250°C).

De los resultados expuestos en la Tabla 5.3 (experimento S-48) se deduce que en dicho periodo de tiempo la actividad había descendido tan solo al 95 por 100 del valor inicial.

Como consecuencia de estos resultados, todavía se aumentó la temperatura hasta 270°C y de nuevo se ensayó el mismo catalizador durante otras 8 horas. En la Tabla 5.3 (experimento S-49) se puede comprobar que la actividad, durante este periodo de tiempo, desciende a un 90 por 100 del valor inicial.

Se pueden extraer las siguientes conclusiones:



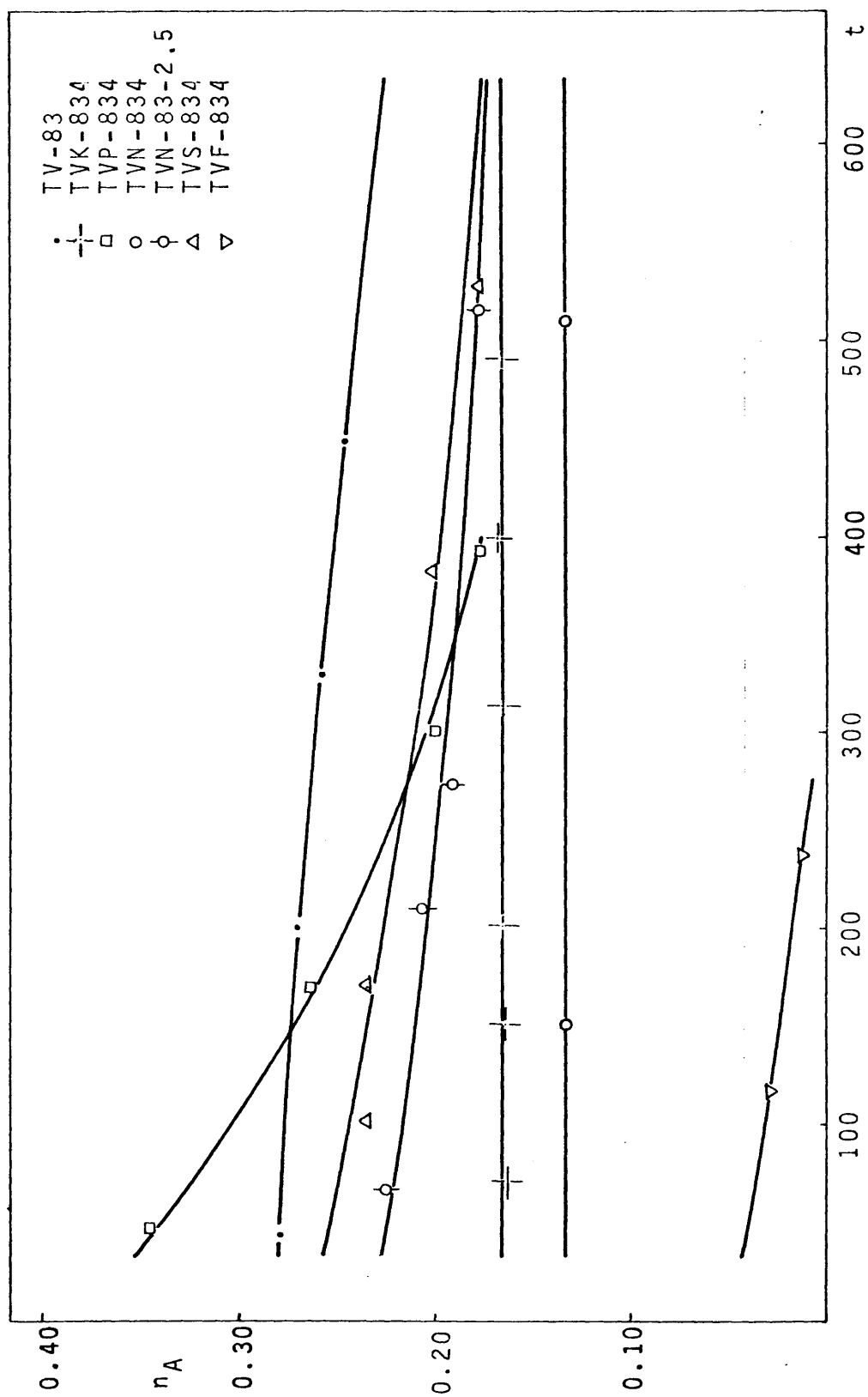


Figura 6.5 SELECCION DE CATALIZADOR. Selección del tercer componente

- La temperatura de reacción no parece afectar al rendimiento de cloruro de alilo de una forma acusada. No obstante, se han utilizado temperaturas elevadas con objeto de someter al catalizador a condiciones extremas.
- La selectividad que proporciona este catalizador es menor que la correspondiente al catalizador sin cloruro potásico (TV-83) ~~siendo del orden de 0.65~~. Es de destacar que esta selectividad ~~no disminuye con~~ la temperatura como ocurre con otros catalizadores; ~~así~~ este hecho puede tener explicación en una reacción secundaria, inducida por la presencia del cloruro potásico, que provoca la disminución de selectividad, al elevar la temperatura, en otros catalizadores y que enmascara el efecto de ésta.
- El rendimiento de cloruro de isopropilo para este ~~ca~~ catalizador resulta ser sensiblemente igual al que ~~proporciona~~ el TV-83.

#### b) *Acido ortofosfórico*

La presencia de este ácido, que posteriormente se descompone en pentóxido de fósforo en las condiciones de reacción, confiere al catalizador una mayor actividad y selectividad (8). Así pues, se procedió a preparar el catalizador TVP-834 y ensayarlo a 230°C. El experimento se prolongó durante 6.5 horas.

Al observar la Figura 6.5 que refleja los resultados obtenidos (Tabla 5.3) se ponen de manifiesto las siguientes particularidades respecto al comportamiento del mismo catalizador sin ácido fosfórico (TV-83):

- La actividad inicial es un 25 por 100 superior para el catalizador TVP-834.
- La disminución de actividad de este catalizador con el tiempo de utilización, es sensiblemente mayor que la del catalizador base.
- La selectividad es elevada pero inferior a la del TV-83.

Se pone así de manifiesto que el ácido ortofosfórico actúa como promotor de la acción catalítica del dióxido de teluro a la vez que, quizá por esta misma razón, confiere una menor estabilidad al catalizador.

#### c) Cloruro amónico

La similitud fisicoquímica del cloruro amónico con los cloruros alcalinos y la información bibliográfica en que se cita el uso de diversos compuestos nitrogenados (8), (21) y de este compuesto en especial (15), en catalizadores semejantes al utilizado en esta investigación, nos decidió a ensayar la adición de un 4 por 100 de cloruro amónico al catalizador base. Se realizó con él un experimento a 230°C durante 8 horas.

Por una parte, se obtuvo una estabilidad satisfactoria, pero el rendimiento de cloruro de alilo fué reducido; se pensó que la cantidad de cloruro amónico era excesiva y se decidió preparar un catalizador intermedio que contuviera un 2.5 por 100 de cloruro amónico (TVN-83-2.5) que se ensayó también durante 8 horas a 230°C.

Analizando la Figura 6.5 en la que se encuentran representados los resultados de la Tabla 5.3 se pueden ex-

traer las siguientes conclusiones:

- El comportamiento del catalizador TVN-834 resulta a nálogo al del TVK-834 excepto que conduce a un menor rendimeinto en cloruro de alilo.
- El catalizador TVN-83-2.5 presenta un comportamiento intermedio entre el del catalizador que no contiene cloruro amónico (TV-83) y el TVN-834 en cuanto a estabilidad, rendimiento y selectividad se refiere.

#### d) Cloruro estannoso

El estaño, al igual que el telurio, puede presentar valencias  $4+$  y  $2+$  preferentemente la primera. Esta propiedad posibilita un sistema redox similar al que confiere a la acción catalítica al telurio según algunos autores (8). Se decidió por ello preparar también un catalizador con un 4 por 100 de cloruro estannoso sobre la composición base (TVS-834), que se ensayó durante 9 horas a  $230^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 6.5 se encuentran representados los resultados que aparecen reseñados en la Tabla 5.3. De ella se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La actividad de este catalizador es, en general, menor que la correspondiente al TV-83.
- La estabilidad es igualmente menor que la de este último catalizador.
- La selectividad también se muestra a un nivel inferior (del orden de 0.70).

### e) Cloruro férrico

El cloruro férrico es un catalizador utilizado habitualmente en reacciones de sustitución por halógenos (22). Por ello se preparó el catalizador TVF-834 que se ensayó a 230°C durante 4 horas. En la Figura 6.5 se han representado los resultados reseñados en la Tabla 5.3. Puede observarse que tanto la actividad como la estabilidad presentan valores muy bajos. Este hecho concuerda con lo apuntado por Hoernig (8) en el sentido de que la presencia de hierro induce la deposición de coque sobre el catalizador.

Como conclusiones finales de esta etapa se pueden proponer:

- La adición de cloruro estannoso y cloruro férrico confieren al catalizador unas propiedades inferiores a las que presenta el TV-83. Este efecto es mucho más acusado para el segundo de ellos.
- El ácido ortofosfórico mejora el rendimiento en cloruro de alilo pero da lugar a mayor inestabilidad del catalizador.
- Tanto el cloruro amónico como el cloruro potásico, aumenta la estabilidad del catalizador, que mantiene constante su actividad durante el periodo de tiempo ensayado.
- La adición de cloruro amónico provoca un descenso muy acusado de la actividad del catalizador. Para bajos contenidos de este componente que observa una mayor actividad pero la estabilidad deja de ser buena.

- El cloruro potásico también produce una disminución de la actividad del catalizador pero en menor grado que el cloruro amónico. El rendimiento en cloruro de alilo se puede considerar aceptable, sobre todo si se tiene en cuenta que los catalizadores ensayados, que eran más activos inicialmente, presentaban ya al final del periodo investigado, actividades del mismo orden, manteniendo una tendencia decreciente.

Por tanto, en resumen, si se da prioridad a la estabilidad del catalizador como criterio de selección, resulta evidente que el cloruro potásico es el componente más ventajoso como aditivo de la composición base TV-83.

### *iii) Optimización del contenido de cloruro potásico*

En esta etapa se optimizó el contenido en cloruro potásico para la composición base del 8 por 100 de dióxido de teluro y 3 por 100 de pentóxido de vanadio.

Tal como se indica en la Tabla 5.4 se prepararon cuatro catalizadores que sobre esa base contenían un 2, 3, 3.5 y 4 por 100 de cloruro potásico. Se realizaron reacciones a 230°C que tuvieron una duración, para los dos primeros catalizadores, de 8 horas, prolongándose para el tercero de ellos hasta 17.5 horas. El último catalizador (TVK-834), se había ensayado ya en la etapa anterior.

En la Figura 6.6 se han representado los resultados de los experimentos realizados, S-55 a S-58, que se resumen en la Tabla 5.4. De ella se deduce:

- La actividad del catalizador disminuye cuando aumenta el contenido de cloruro potásico.

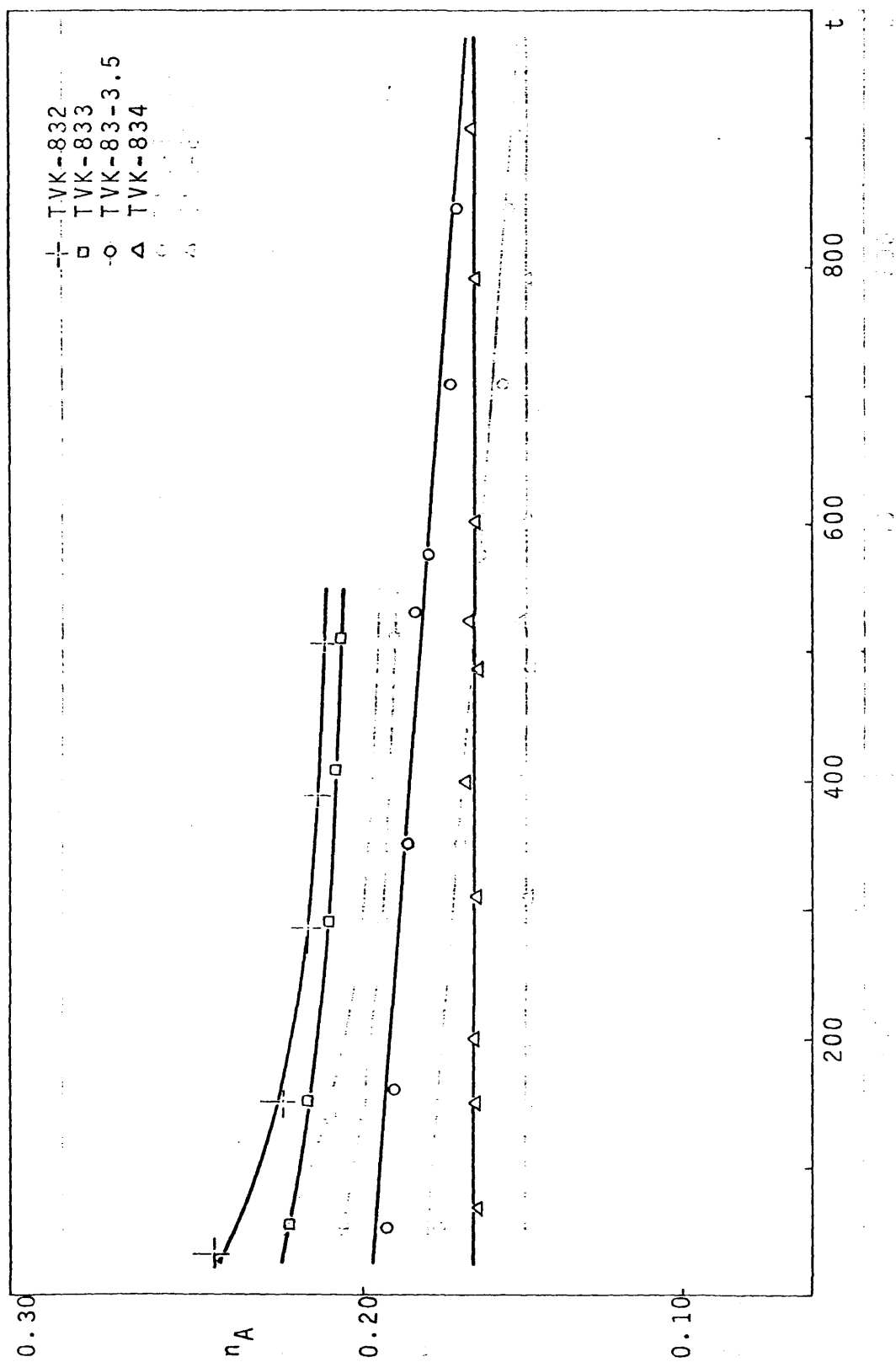


Figura 6.6 SELECCION DE CATALIZADOR. Optimaci3n del contenido de cloruro pot3sico

- La estabilidad aumenta al hacerlo el contenido de cloruro potásico; se puede decir que el catalizador TVK-834 es completamente estable durante todo el periodo de tiempo investigado.
- La selectividad se mantiene a un nivel similar para los distintos catalizadores, si bien el TVK-83-3.5 presenta valores ligeramente superiores.
- El rendimiento en cloruro de isopropilo no parece depender de la composición del catalizador.

De las anteriores observaciones y dando prioridad a la estabilidad del catalizador como criterio de selección, se eligió como composición más conveniente la del catalizador TVK-834.

*iv) Modificación de la composición del catalizador y de la granulometría del soporte respecto a las determinadas como óptimas en apartados precedentes*

Teniendo en cuenta las limitaciones del método de optimación utilizado, se consideró oportuno ensayar la repercusión que sobre la estabilidad, rendimiento y selectividad pudieran tener pequeñas variaciones de la composición del catalizador alrededor de la determinada con objeto de comprobar si existía otra composición más favorable en sus proximidades. También se investigó la utilización de un soporte de diferente granulometría.

Se realizaron los siguientes ensayos:

a) Puesto que el dióxido de telurio determina el rendimiento de cloruro de alilo y tanto el pentóxido de vanadio como el cloruro potásico tienen una clara función estabilizadora,



se pensó que quizá fuese posible aumentar el contenido de dióxido de telurio y con él la actividad, sin que este aumento repercutiera en la estabilidad del catalizador. Así pues, se preparó el catalizador TVK-10-34 que se ensayó a 230°C durante 11 horas.

En la Figura 6.7 en la que se encuentran representados los resultados reseñados en la Tabla 5.5, se observa que, si bien el rendimiento inicial se ha mejorado sensiblemente con respecto al del catalizador TVK-834, la estabilidad resulta inferior a la de éste.

La selectividad del catalizador ensayado es superior a la del TVK-834 pero decrece con el tiempo de utilización.

b) Como consecuencia de los resultados obtenidos en el anterior apartado se decidió ensayar un catalizador que, con un 10 por 100 de dióxido de telurio, mantuviera entre los tres componentes activos la proporción del TVK-834. Se preparó así el catalizador TVK-10-45 con el que se realizó un experimento durante 25 horas.

Observando la Figura 6.7 se deduce que:

- El rendimiento de cloruro de alilo que proporciona este catalizador es ligeramente superior al del TVK-834 pero decrece con el tiempo de utilización, por lo que la estabilidad no resulta satisfactoria.
- La selectividad de la reacción es superior a la que proporciona el catalizador base (TVK-834) e inferior a la del TVK-10-34.

Parece ser que, así como la estabilidad mejora al

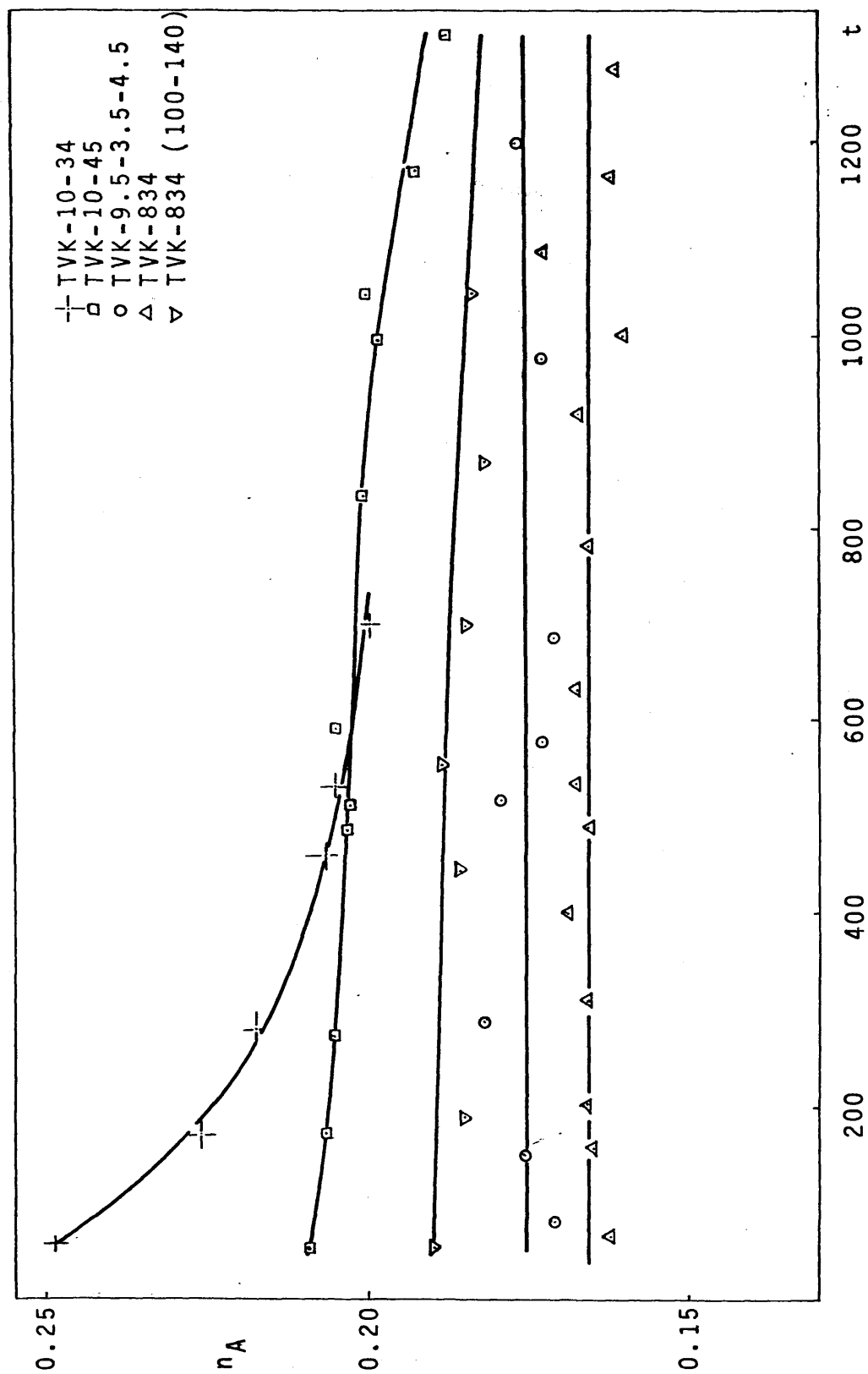


Figura 6.7 SELECCION DE CATALIZADOR. Modificaciones en torno a la composición determinada

aumentar la razón de porcentajes de cloruro potásico a dióxido de telurio, la selectividad disminuye al aumentar ésta.

c) A la vista de los anteriores apartados, se decidió preparar un catalizador intermedio entre los utilizados en ejemplos. Con este catalizador (TVK-9-3.5-4.5) se realizó un ensayo a 230°C durante 16 horas que posteriormente, y a la vista de los buenos resultados obtenidos se prolongó durante 9 horas en condiciones más severas de temperatura (260°C).

En la Figura 6.7 en la que se encuentran los resultados obtenidos de la Tabla 5.5, se observa que la actividad es ligeramente superior a la del catalizador base, la estabilidad es muy satisfactoria mientras que la selectividad es sensiblemente igual para ambos catalizadores.

d) Por último, se estudió la influencia que ejerce, sobre el comportamiento del catalizador, la granulometría del soporte, preparando el catalizador TVK-834 sobre gel de sílice de 100-140 mallas A.S.T.M. en lugar de la de 50-70 mallas, utilizada anteriormente.

Se realizó con él un ensayo de 17 horas de duración a 230°C de temperatura.

En la Figura 6.7 se aprecia que el rendimiento en cloruro de alilo es ligeramente superior al que proporciona el catalizador base, manteniéndose la estabilidad a un nivel comparable.

Este hecho, se puede argumentar sobre la base de que el nuevo soporte tiene una superficie específica superior a la del empleado anteriormente (del orden de 600 m<sup>2</sup>/gr). Por otra parte, un menor diámetro de partícula supone que los poros sean menos profundos. Ambos aspectos favore-

cen la impregnación del catalizador, en el sentido de mejorar el recubrimiento de la superficie por los componentes activos, aumentando así la superficie específica útil y por tanto el rendimiento. También influiría en el mismo sentido la mayor accesibilidad de los poros, si fuera controlante la tapa de difusión a través de los mismos. Sin embargo, esto no resulta probable dado el reducido tamaño de partícula utilizado.

Se observa también, un apreciable aumento de la selectividad, que sin duda se debe a la mejor impregnación del catalizador discutida anteriormente. En efecto, al conseguirse una disposición más homogénea de los componentes activos sobre la superficie del soporte, se eliminan simultáneamente centros activos sobre los que se verifican reacciones secundarias, por ejemplo, centros ácidos de la sílice que favorecen las reacciones de craqueo.

En resumen, a la vista de los experimentos realizados, la composición del catalizador más favorable de entre todas las ensayadas, resulta ser:

Componentes activos:

Dióxido de telurio	9 por 100
Pentóxido de vanadio	3.5 por 100
Cloruro potásico	4.5 por 100

Soporte:

Gel de sílice de 100-140 mallas A.S.T.M.

Es indudable, que esta composición no corresponde a la óptima absoluta, difícil de fijar por la dificultad de establecer con claridad la función objetivo. En cualquier caso, la etapa que se ha cubierto, sería el punto de partida de una optimación rigurosa.

### 6.1.3 Degeneración y reactivación del catalizador

Durante la activación el catalizador presenta un color amarillo que se torna pardo cuando se comienza a pasar propileno para iniciar la reacción. Este color pardo se hace tanto más oscuro cuanto mayor es el tiempo de utilización del catalizador y llega a ser negro en catalizadores utilizados durante períodos de tiempo elevados.

En la Tabla 5.6 en la que aparecen los resultados obtenidos en un experimento que se prolongó durante treinta horas, se observa que al cabo de dicho período de tiempo el catalizador no solo presentaba el mencionado color negro, sino que proporcionaba un rendimiento en cloruro de alilo inferior al inicial en un 40 por 100.

El color negro del catalizador inducía a pensar que la pérdida de actividad se debía a la deposición de coque sobre la superficie del mismo.

Para comprobar si era posible recuperar el color pardo inicial (y en último término el amarillo), así como si el cambio de color iba acompañado por un aumento de la actividad hasta niveles comparables a los iniciales, se ensayaron dos métodos de regeneración del catalizador, teniendo en cuenta la naturaleza atribuida a la desactivación:

- Regeneración con aire a temperatura elevada.
- Regeneración en un medio más oxidante consistente en una mezcla de aire y ácido nítrico a la temperatura de reacción.

Con el primer método, al cabo de tres horas de regeneración, el catalizador había recuperado un 45 por 100 de la actividad perdida.

A continuación se aplicó el segundo método tratando al catalizador durante noventa minutos, comprobándose que se había recuperado un 30 por 100 adicional de la actividad perdida.

De nuevo se sometió el catalizador a la mezcla aire-ácido nítrico, durante dos horas y media, comprobándose que al cabo de ellas el catalizador presentaba el color amarillo y la actividad inicial.

Así pues, en resumen, de estos resultados se deduce que:

- La pérdida de actividad del catalizador con el tiempo de utilización se debe fundamentalmente al bloqueo de la superficie activa de éste por coque u otros residuos carbonosos similares.
- La volatilidad de los compuestos de telurio debe tener escasa influencia en la pérdida de actividad del catalizador.
- Es posible la regeneración del catalizador, de una forma relativamente rápida, en una atmósfera oxidante constituida por una mezcla de ácido nítrico y aire en el mismo reactor.

## 6.2 ESTUDIO CINÉTICO CON EL CATALIZADOR SELECCIONADO

### 6.2.1 Experimentos previos

#### *i) Selección del intervalo de temperatura*

En la Figura 6.8 se han representado los resultados obtenidos en serie de experimentos T, realizados para estudiar la influencia de la temperatura y seleccionar el intervalo de esta variable más adecuado para el estudio cinético y la optimación del proceso.

Se observa, en primer lugar, que los rendimientos en cloruro de alilo crecen con la temperatura hasta  $210^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente, estabilizándose entonces en un valor prácticamente constante. Este efecto se podría deber a algún tipo de desactivación del catalizador por los productos de la reacción presentes (8.3).

Por su parte, los rendimientos de cloruro de isopropilo decrecen al aumentar la temperatura. Posiblemente, el cloruro de isopropilo se produzca reversiblemente a partir de propileno y cloruro de hidrógeno y en el equilibrio, la constante sea inversamente proporcional a la temperatura.

La selectividad, que hasta  $170^{\circ}\text{C}$  se mantiene al nivel más alto, desciende a partir de ese punto, al elevarse la temperatura, probablemente por iniciarse reacciones secundarias.

Habida cuenta que el estudio de esta variable se hace tan solo como etapa previa al estudio cinético, se eligió como más adecuado el intervalo comprendido entre  $160^{\circ}$  y  $220^{\circ}\text{C}$ , ya que en él, el rendimiento de cloruro de alilo crece alcanzando un máximo, mientras que la selectividad se

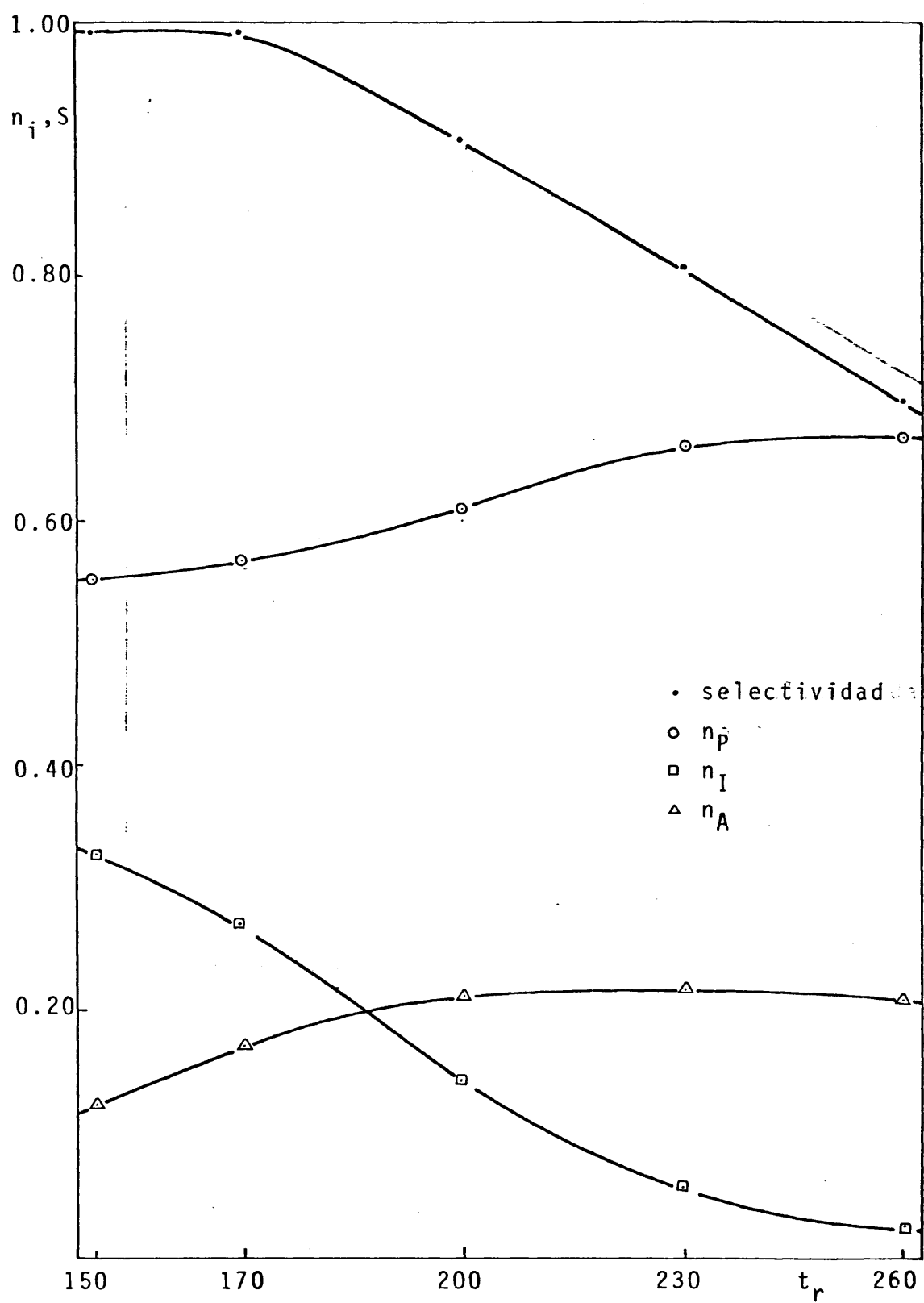


Figura 6.8 Selección del intervalo de temperatura.



mantiene en valores elevados, superiores siempre al 85 por 100.

## ii) Selección del intervalo de relaciones molares

### a) Relación molar cloruro de hidrógeno-propileno

En la Figura 6.9 se representan los resultados obtenidos en los experimentos R-3 a R-5 (Tabla 5.8).

Se observa que los rendimientos, tanto de cloruro de alilo como de cloruro de isopropilo, crecen al aumentar  $R_C$ .

A partir de la relación  $R_C = 1$  el rendimiento de cloruro de isopropilo, prácticamente se estabiliza, probablemente como consecuencia del equilibrio apuntado en el apartado anterior.

Todo esto induce a pensar que el cloruro de hidrógeno interviene directamente en la reacción de formación de los dos productos.

Por su parte la selectividad crece con la razón molar  $R_C$ .

### b) Relación molar oxígeno propileno

En la Figura 6.10 se representan los resultados obtenidos en los experimentos R-1 a R-3 que se indican en la Tabla 5.8.

Se observa que el rendimiento de cloruro de alilo decrece al aumentar  $R_O$ . Este hecho sugiere que el oxígeno

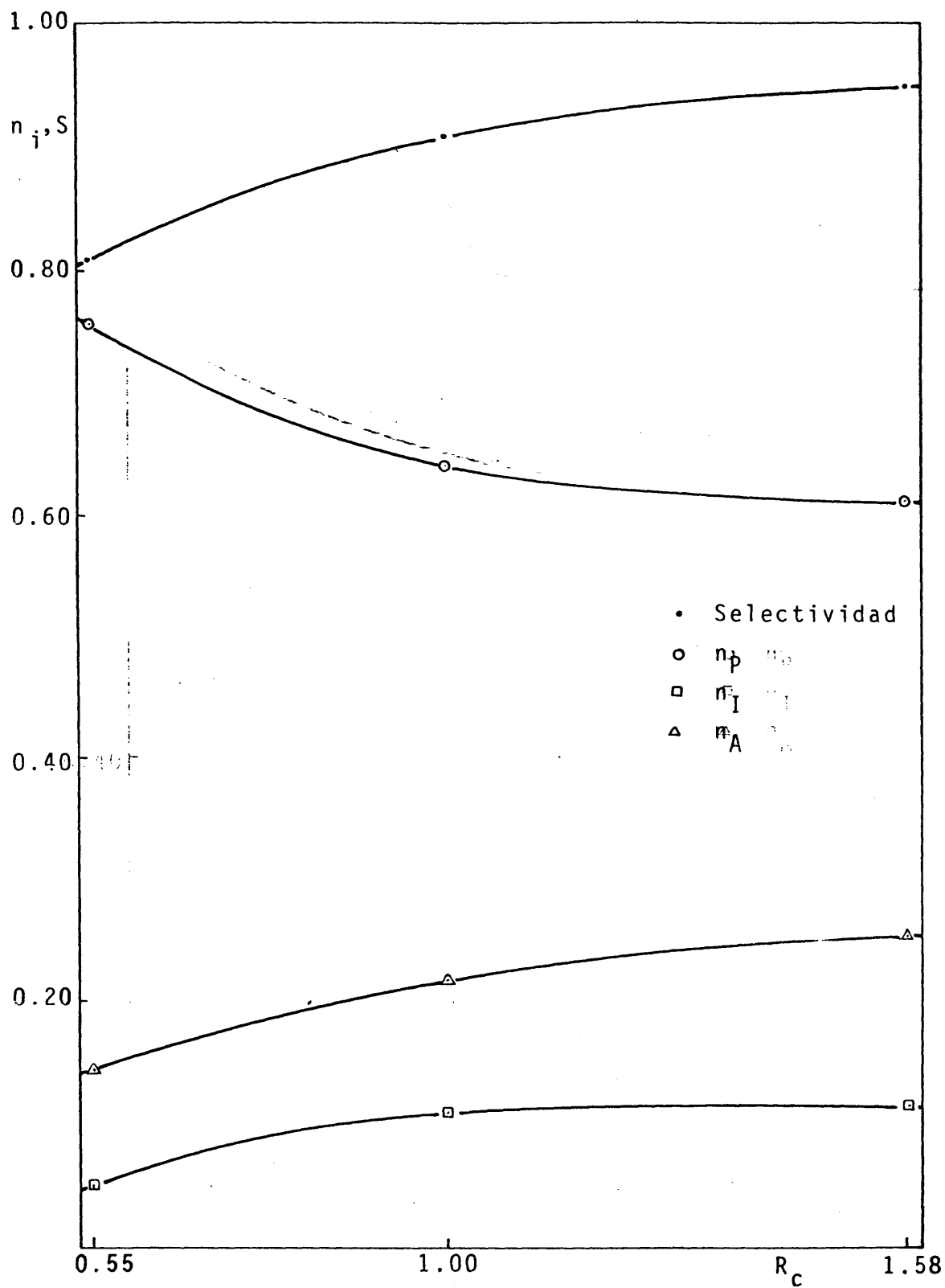


Figura 6.9 Selección del intervalo de relación molar cloruro de hidrógeno-propileno.

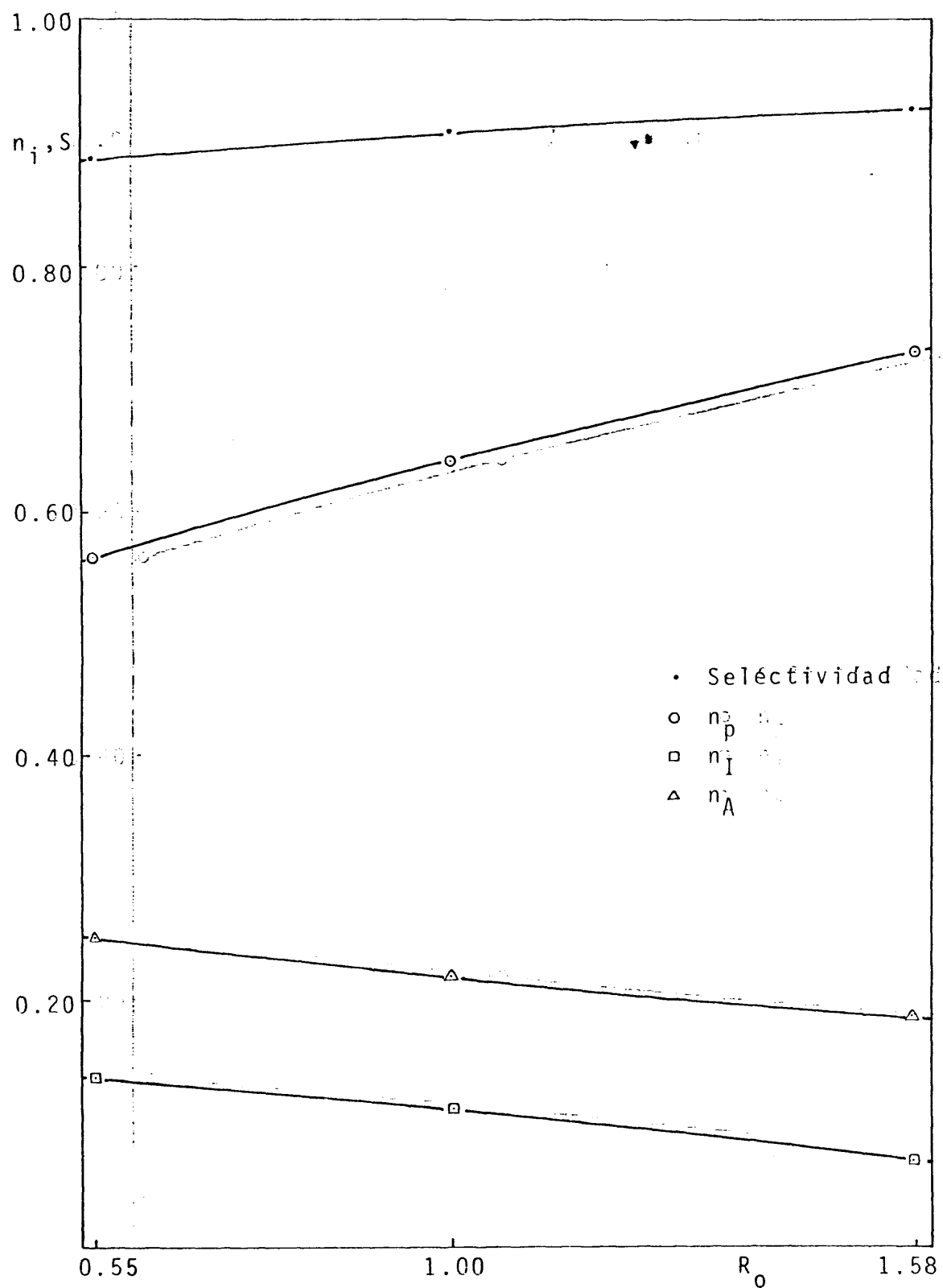


Figura 6.10 Selección del intervalo de relación molar oxígeno-propileno.

no no interviene en la formación del cloruro de alilo sino en una etapa de velocidad no controlante.

El rendimiento en cloruro de isopropilo también disminuye al crecer la razón  $R_O$ ; puesto que el oxígeno no interviene en la formación de este producto, la disminución de rendimiento se podría interpretar, como en el caso del cloruro de alilo, por el efecto diluyente del aire sobre los reaccionantes.

La selectividad crece con la razón  $R_O$ ; esto induce a pensar que las reacciones secundarias, que provocan una disminución de la selectividad, no sean reacciones de combustión sino más bien de craqueo, en cuyo caso el ligero aumento de ésta al crecer  $R_O$  se justificaría como consecuencia de la menor conversión a que se alude en el párrafo anterior.

Como consecuencia de este estudio de las relaciones molares  $R_C$  y  $R_O$ , y en concordancia con lo expuesto en el apartado 6.2.1 iv) sobre el comportamiento del catalizador en relaciones molares extremas, pareció indicado elegir el siguiente intervalo de razones molares para la realización de los experimentos correspondientes al estudio cinético:

$R_C$	de 0.8 a 1.4
$R_O$	de 0.9 a 1.4

### *iii) Selección del intervalo de la razón M/F*

En la Figura 6.11 se representan los experimentos correspondientes a la serie M que se consignan en la Tabla 5.9.

En ella, se observa que, como es lógico, el propi

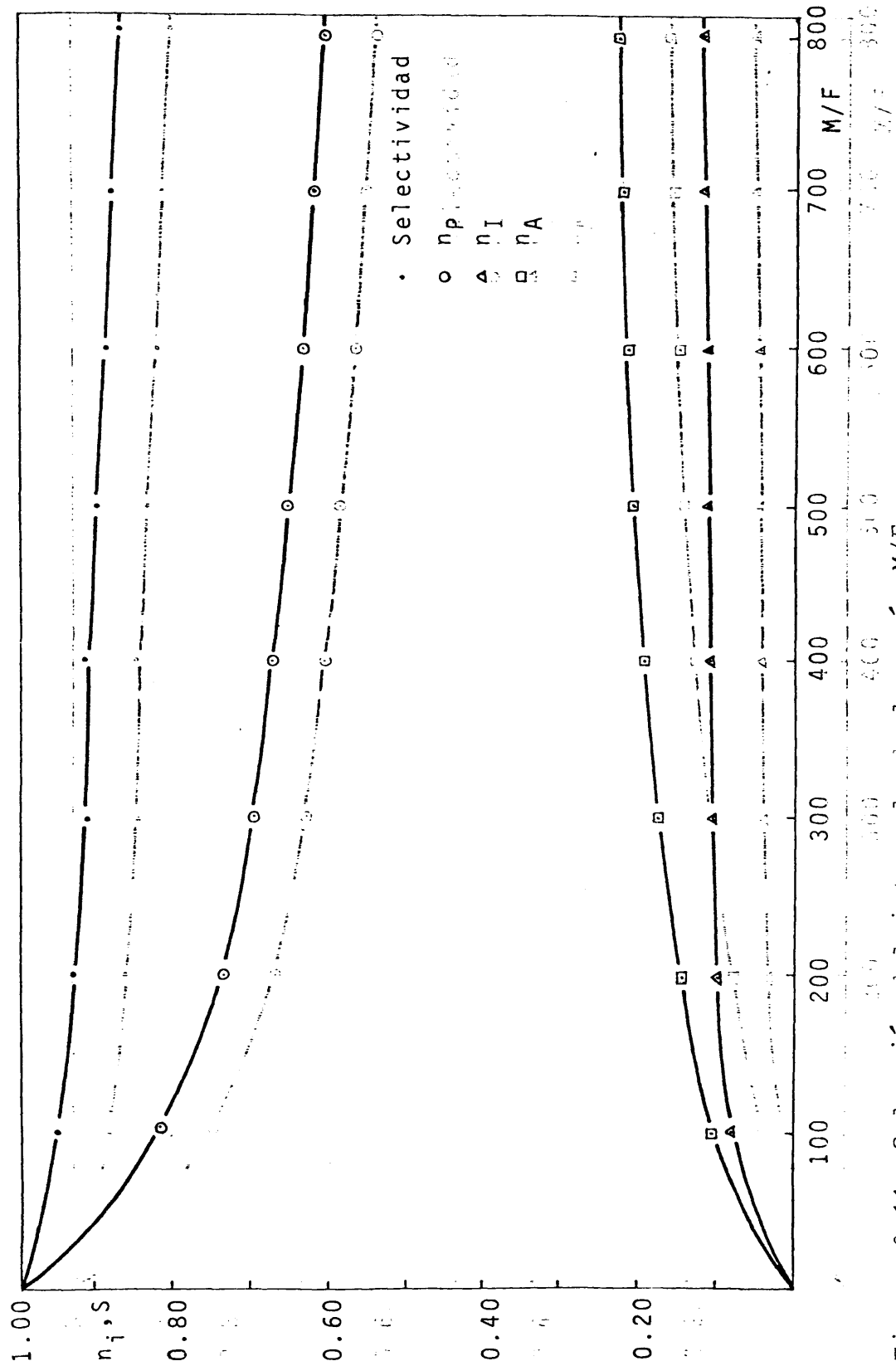


Figura 6.11 Selección del intervalo de la razón M/F.

leno se consume tanto más cuanto mayor es la razón M/F.

El rendimiento en cloruro de alilo crece con esta razón, aunque la pendiente de la curva tiende a amortiguarse a razones M/F elevadas, mientras que el rendimiento en cloruro de isopropilo tiende claramente a un valor asintótico. Esta forma de las curvas sugiere en principio, que la formación de cloruro de alilo es independiente de la de cloruro de isopropilo, transcurriendo ambas a través de reacciones paralelas. Por otra parte, la forma de la curva de aparición de cloruro de isopropilo apoya la hipótesis ya apuntada en anteriores apartados, de que la reacción de formación del mismo tiende a un equilibrio.

La selectividad decrece al aumentar la razón M/F posiblemente a causa de que el mayor tiempo de residencia favorece también reacciones secundarias irreversibles.

Como la curva de aparición de cloruro de alilo indica velocidades de formación muy pequeñas para razones M/F próximas a 800, se decidió tomar, para el estudio cinético, un margen de variación de esta razón entre 0 y 750.

#### *iv) Degeneración del catalizador para relaciones molares extremas*

En el apartado 6.2.1 ii) se indica que los rendimientos de cloruro de alilo e isopropilo se hacen tanto más elevados cuanto mayor sea la relación molar cloruro de hidrógeno-propileno y menor la de oxígeno-propileno.

Como quiera que durante la selección del catalizador (apartado 6.1) siempre se utilizaron ambas relaciones molares iguales a la unidad, se realizó la serie de experimentos E, con objeto de determinar si la mayor actividad de

sarrollada por el catalizador para relaciones molares  $R_O$  superiores a 1 y  $R_O$  inferiores a 1, suponía una degeneración más rápida del mismo.

Los resultados obtenidos en dicha serie de experimentos, reseñada en el apartado 5.2.1 v), Tablas 5.10 y 5.11, permiten hacer las siguientes consideraciones:

- Experimentos E-1 a E-6 (relaciones molares oxígeno-propileno inferiores a la unidad)

Si se comparan los resultados alcanzados en los experimentos E-1 y E-2, realizados ambos con relación molar oxígeno-propileno igual a 1, entre los que media un periodo de utilización del catalizador de 180 minutos, se observa que presentan un rendimiento en cloruro de alilo prácticamente idéntico (la pequeña disminución de rendimiento va acompañada de un aumento de selectividad).

Por el contrario, si se comparan los experimentos E-3 y E-4, ambos realizados con relación molar  $R_O = 0.8$ , se observa que, mediando entre ellos un intervalo de tiempo de tan solo 140 minutos el descenso de rendimiento de cloruro de alilo se sitúa en un 10 por 100.

Por último, comparando los experimentos E-5 y E-6 realizados ambos con relación molar  $R_O = 0.6$ , se observa que en un periodo de tiempo de 210 minutos, el rendimiento de cloruro de alilo ha descendido, de nuevo, un 10 por 100. Además, es probable que la degeneración del catalizador hubiera sido más acusada si éste no hubiera perdido parcialmente su actividad en los ensayos precedentes.

En resumen, se puede afirmar que las relaciones molares oxígeno-propileno inferiores a la unidad aceleran la degeneración del catalizador, pudiéndose establecer semicuantitativamente en alrededor de 0.9 el valor límite inferior para esta variable.

- Experimentos E-7 a E-13 (relaciones molares cloruro de hidrógeno-propileno superiores a la unidad)

Si se comparan los resultados alcanzados en los experimentos E-8, E-9 y E-10, realizados con relación molar cloruro de hidrógeno-propileno igual a 1.3, se aprecia que los rendimientos en cloruro de alilo presentan una tendencia decreciente, si bien dentro de un límite aceptable, dado que para un periodo de tiempo de 300 minutos el descenso de rendimiento se cifra tan solo en un 6 por 100.

Por el contrario, al comparar los experimentos E-11 y E-12, realizados con una relación molar  $R_c = 1.6$ , se observa que un intervalo de 330 minutos, el descenso de rendimiento es ya del 15 por 100.

Por último, de los resultados de los experimentos E-7 y E-13 se deduce que la pérdida total de rendimiento es muy acusada (del orden del 20 por 100) y en su mayor parte atribuible al periodo de tiempo en que el catalizador ha estado sometido a la relación molar  $R_c = 1.6$ .

En resumen, de una forma semicuantitativa, se puede establecer en alrededor de 1.4 el valor límite superior para la relación molar cloruro de hidrógeno-propileno.



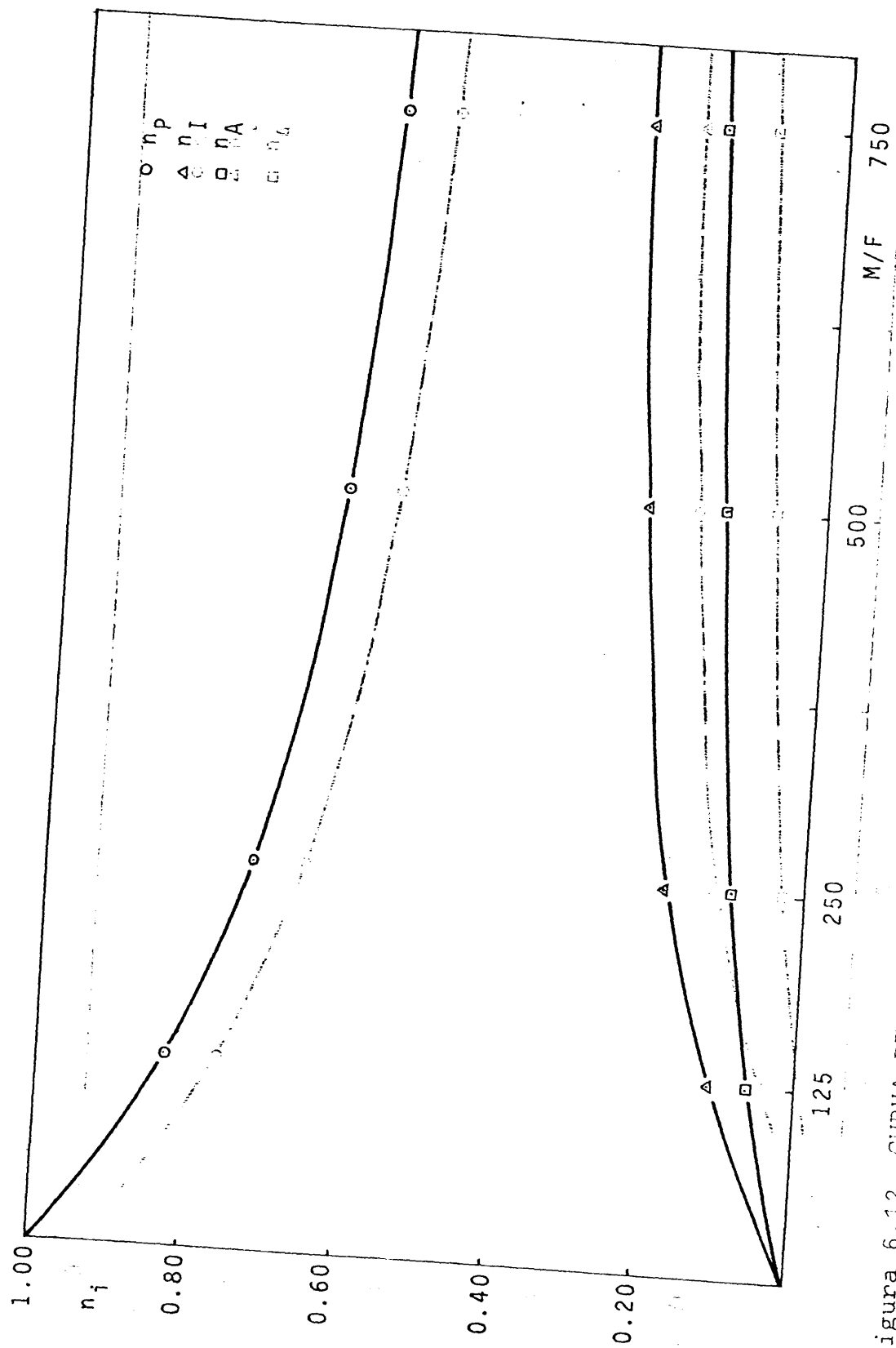


Figura 6.12 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 160^\circ\text{C}$ ,  $R_C = 0.8$ ,  $R_O = 1.4$

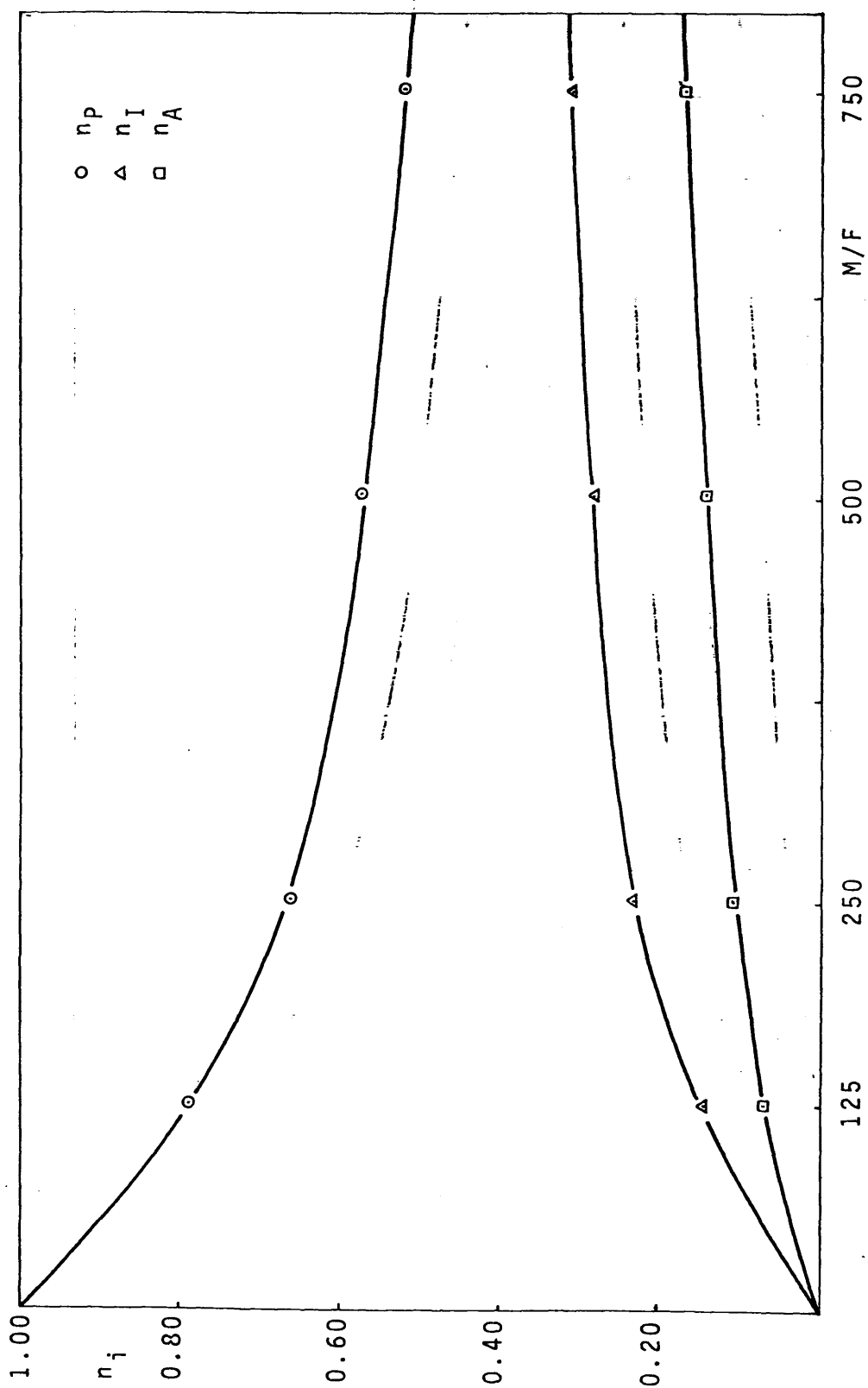


Figura 6.13 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 160^\circ\text{C}$ ,  $R_C = 0.8$ ,  $R_O = 0.9$

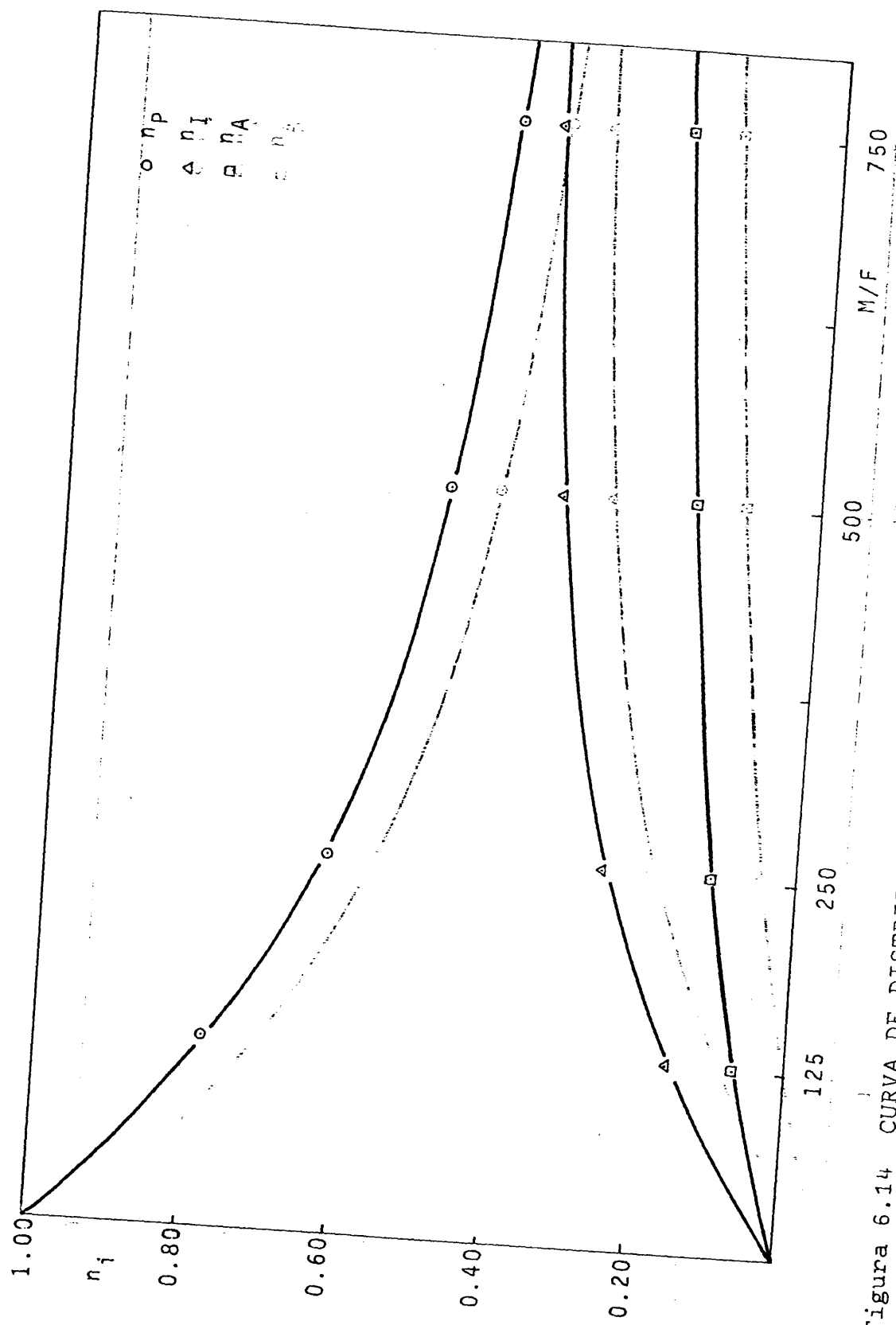


Figura 6.14 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_p = 160^\circ\text{C}$ ,  $R_C = 1.4$ ,  $R_O = 1.4$

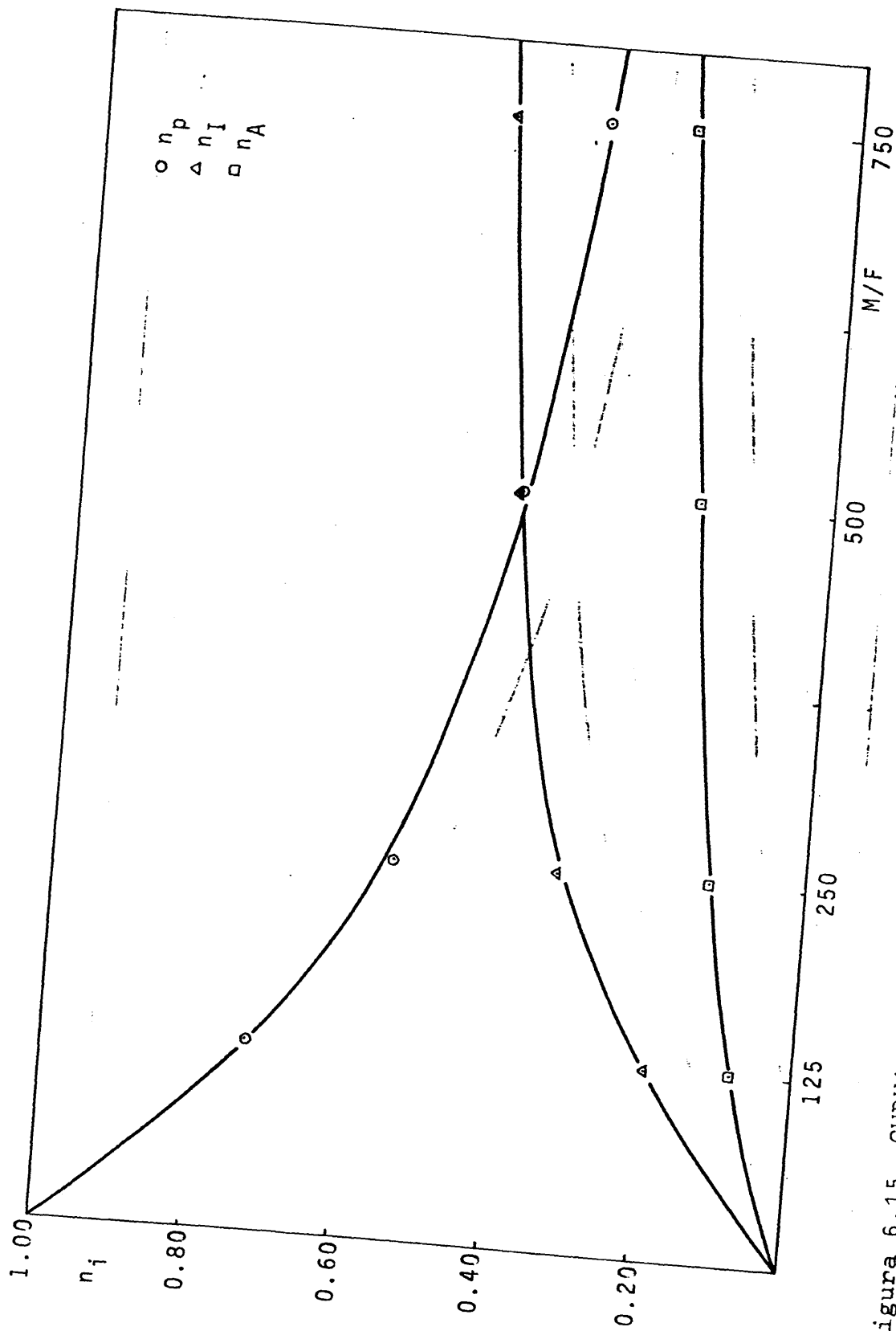


Figura 6.15 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 160^\circ\text{C}$ ,  $R_C = 1.4$ ,  $R_O = 0.9$

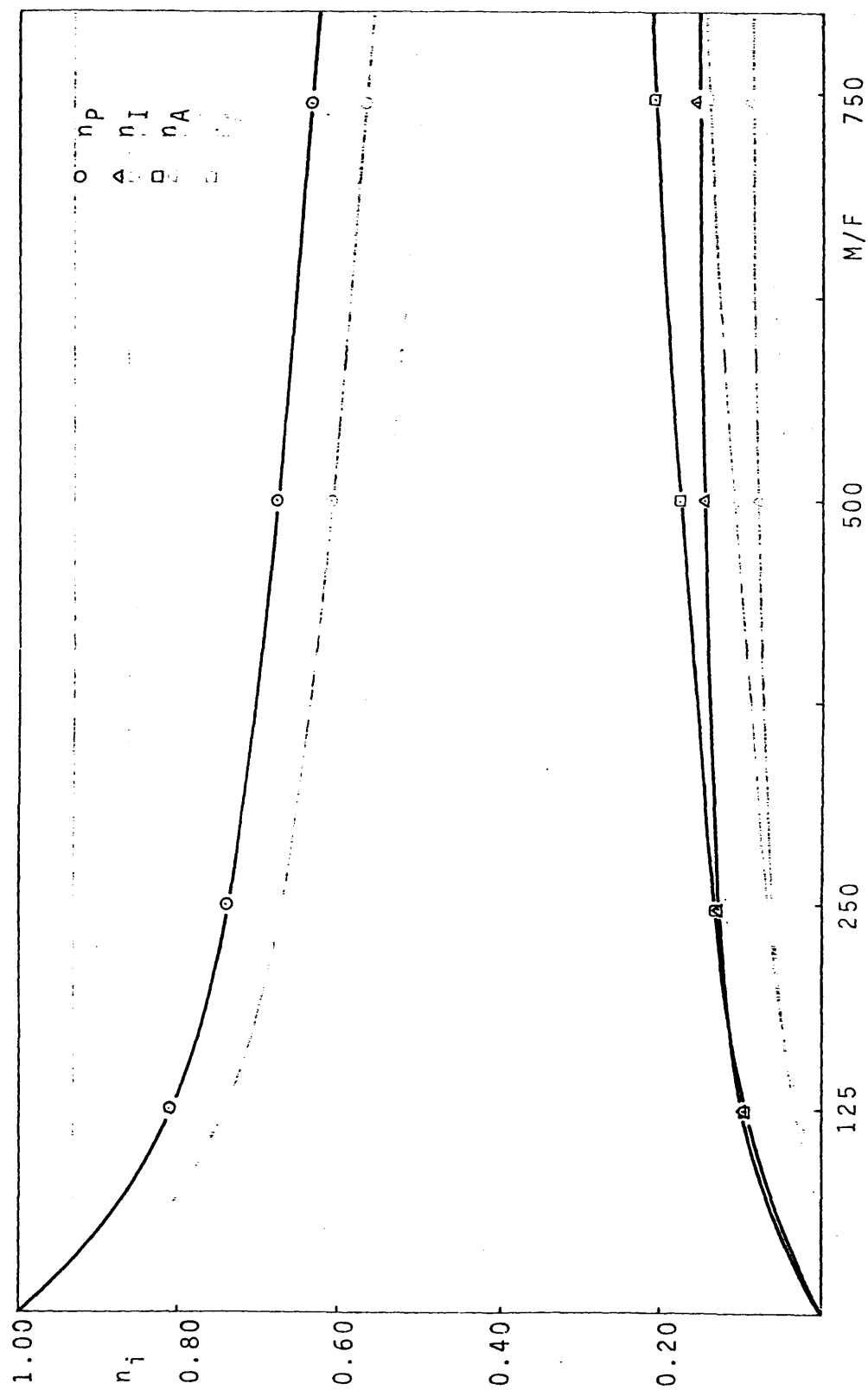


Figura 6.16 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 190^\circ\text{C}$ ,  $R_C = 0.8$ ,  $R_O = 1.4$

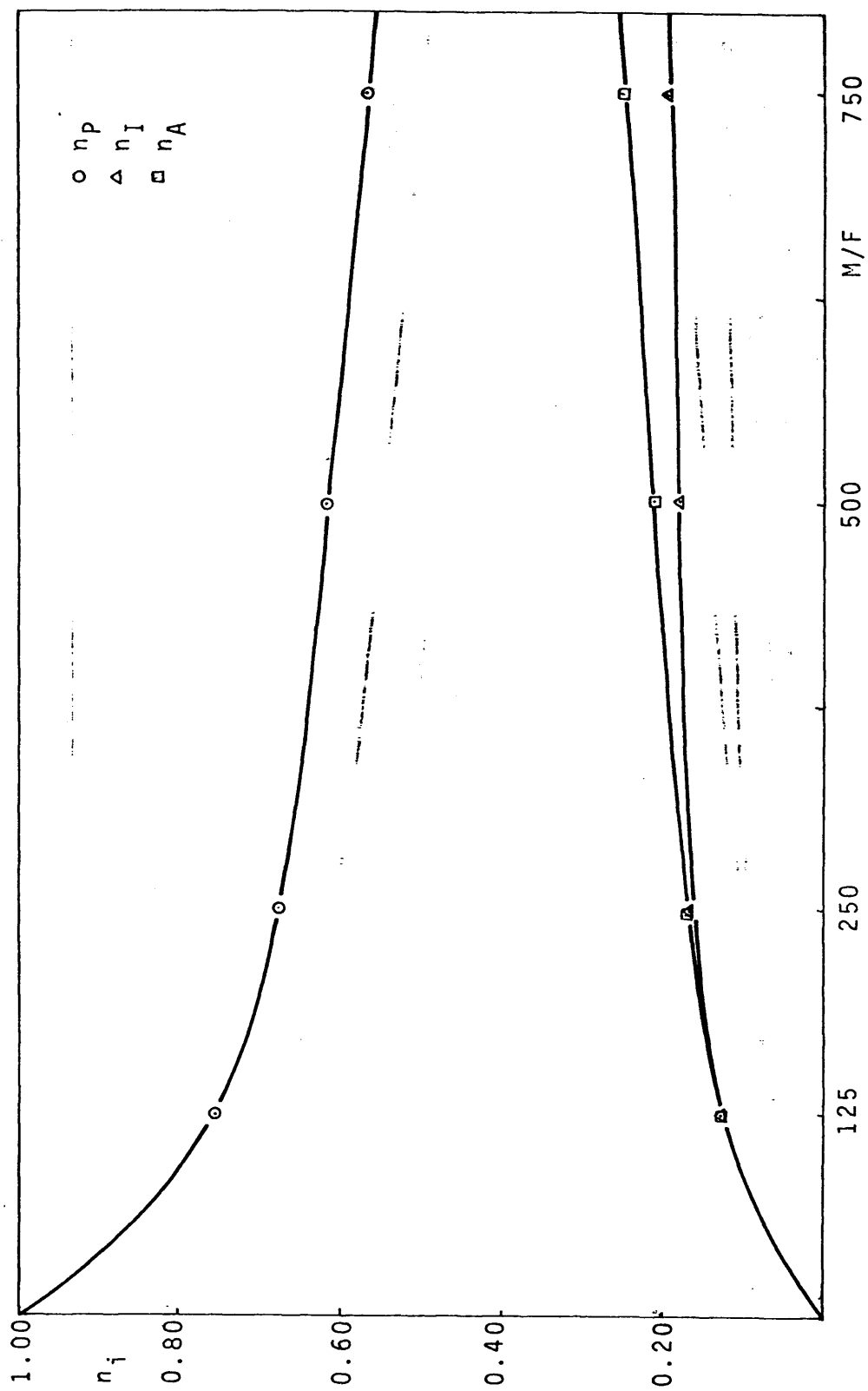


Figura 6.17 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 190^\circ\text{C}$ ,  $R_c = 0.8$ ,  $R_o = 0.9$

1976

1976

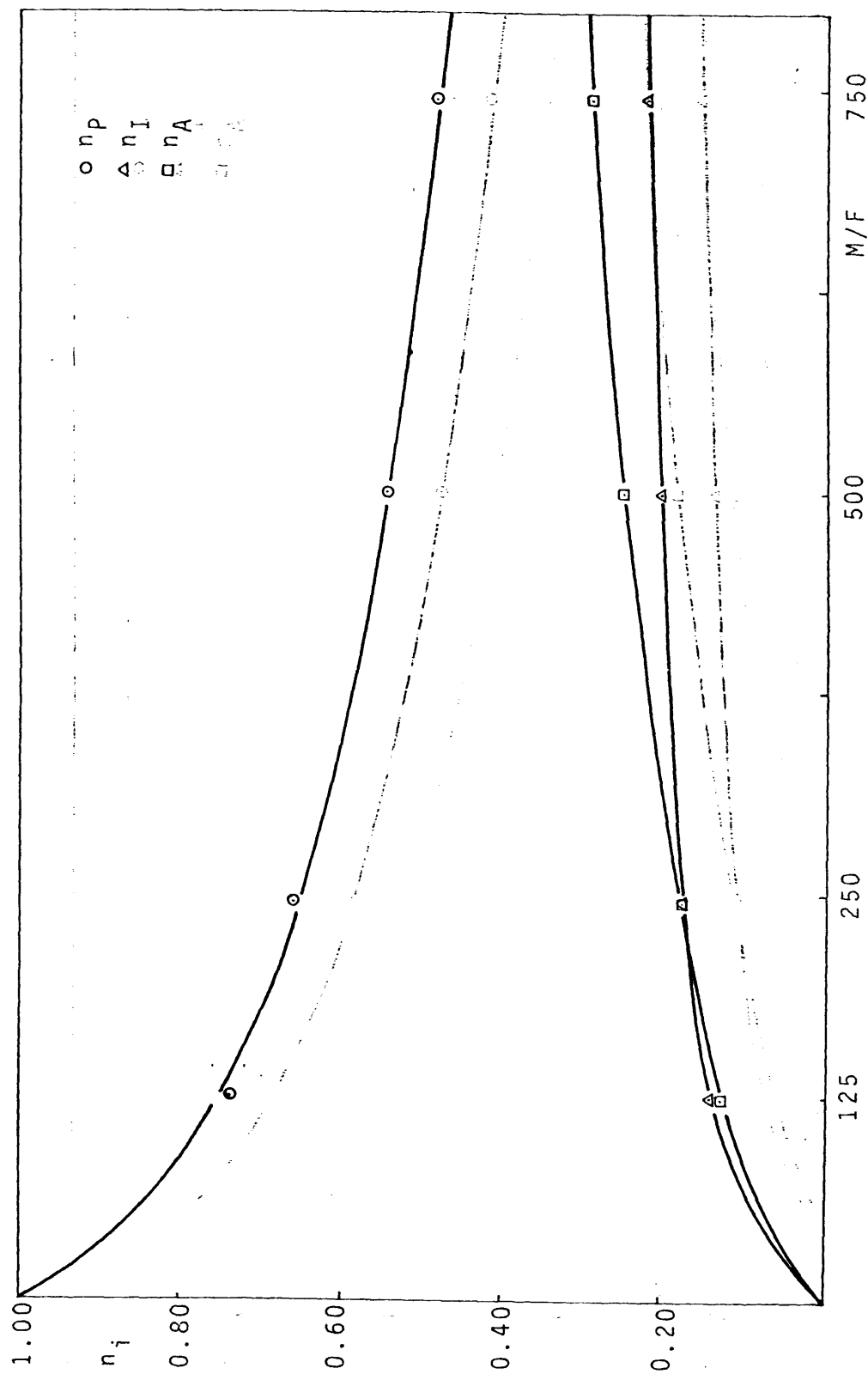


Figura 6.18 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 190^\circ\text{C}$ ,  $R_c = 1.4$ ,  $R_o = 1.4$

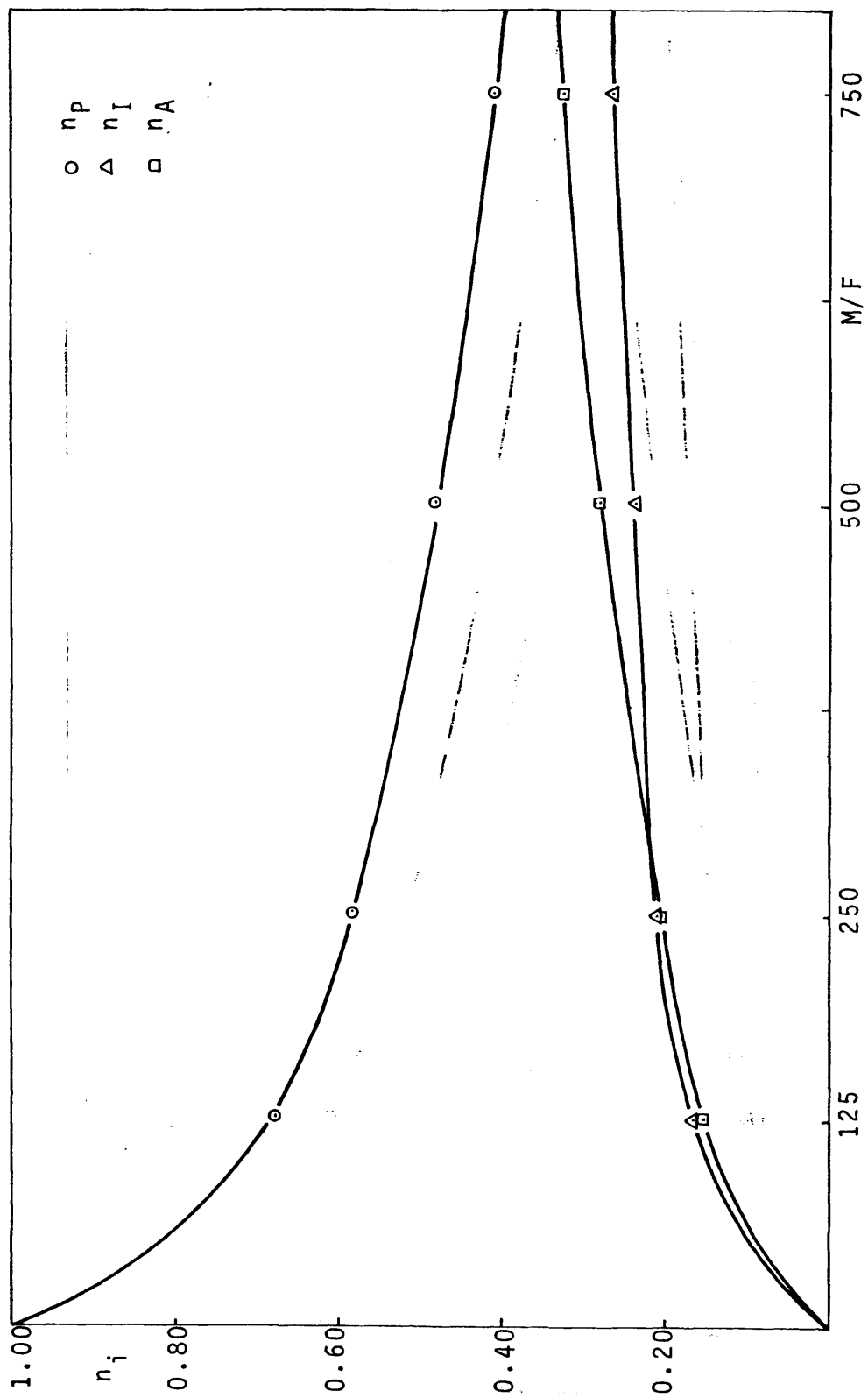


Figura 6.19 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 190^\circ\text{C}$ ,  $R_c = 1.4$ ,  $R_o = 0.9$

0.010.0



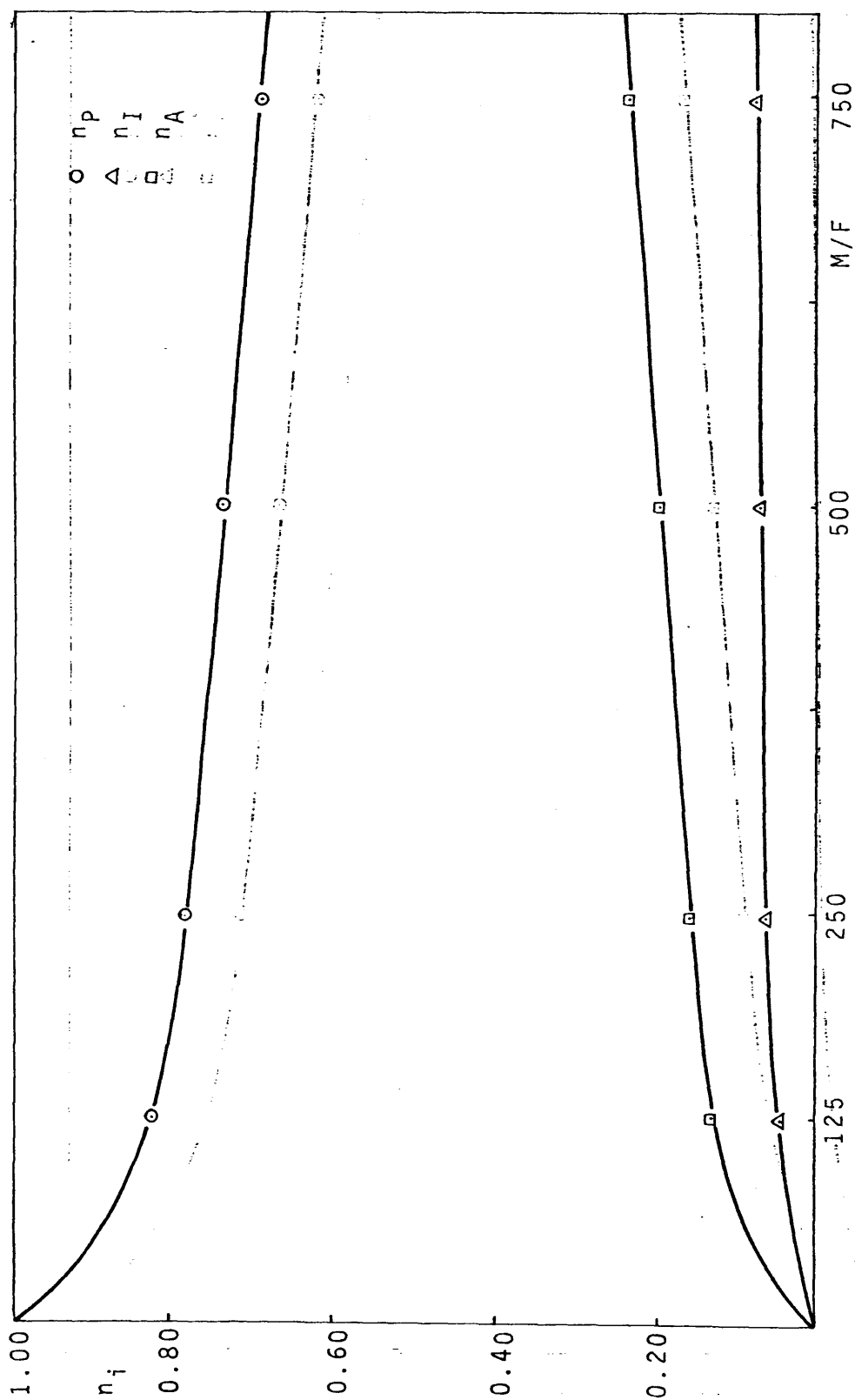


Figura 6.20 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 220^\circ\text{C}$ ,  $R_C = 0.8$ ,  $R_O = 1.4$

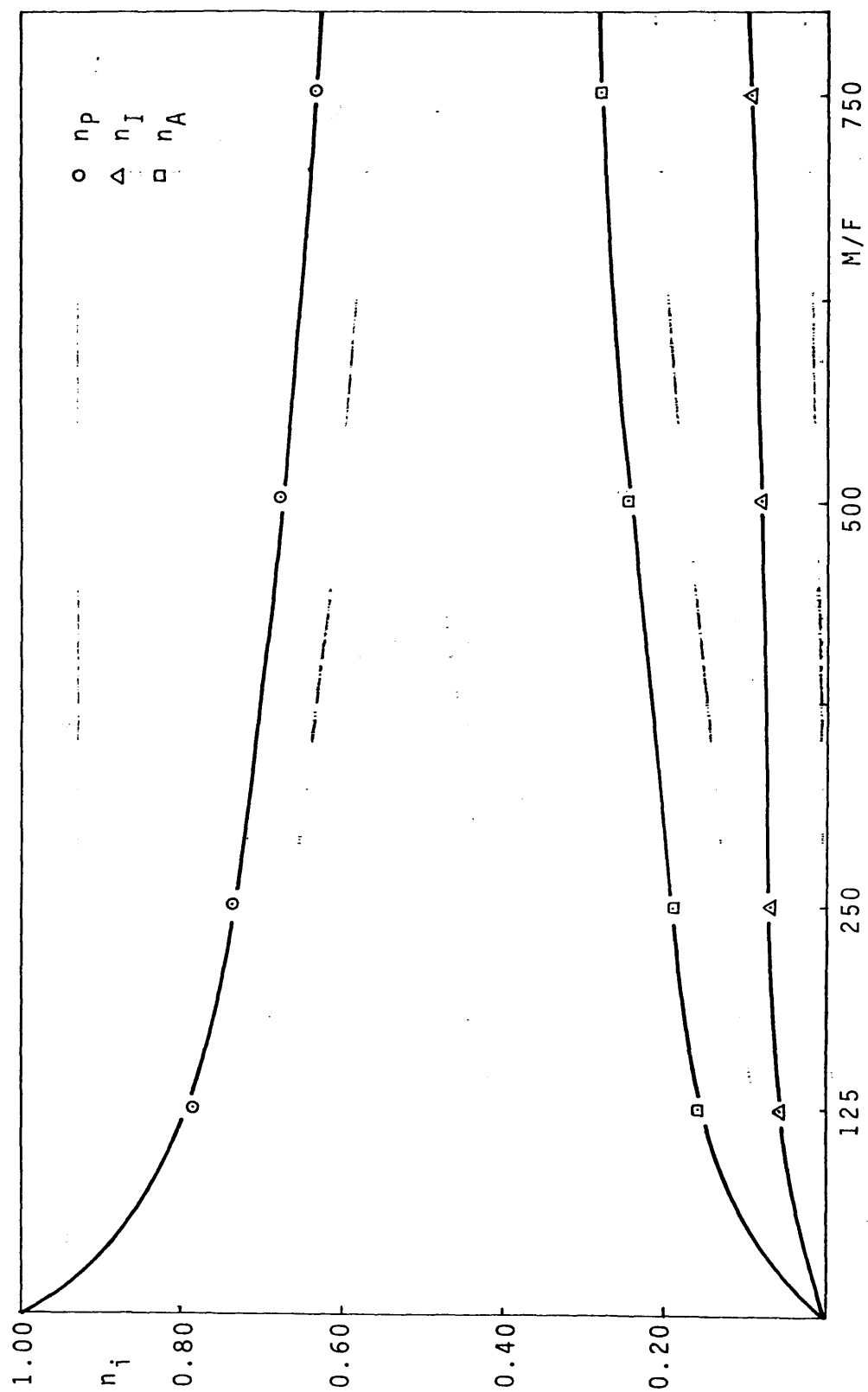


Figura 6.2.1 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 220^\circ\text{C}$ ,  $R_c = 0.8$ ,  $R_o = 0.9$

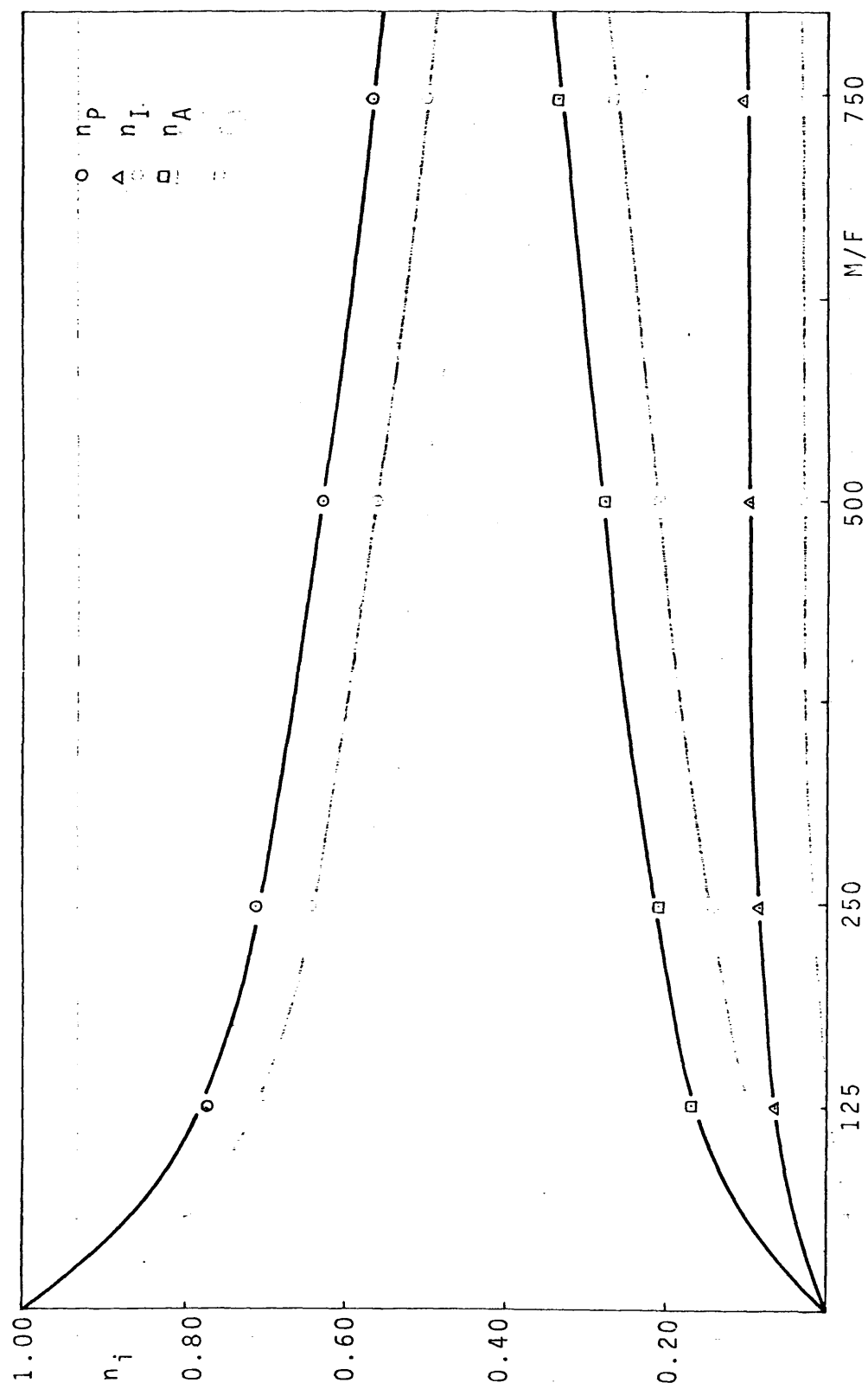


Figura 6.22 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 220^\circ\text{C}$ ,  $R_c = 1.4$ ,  $R_o = 1.4$

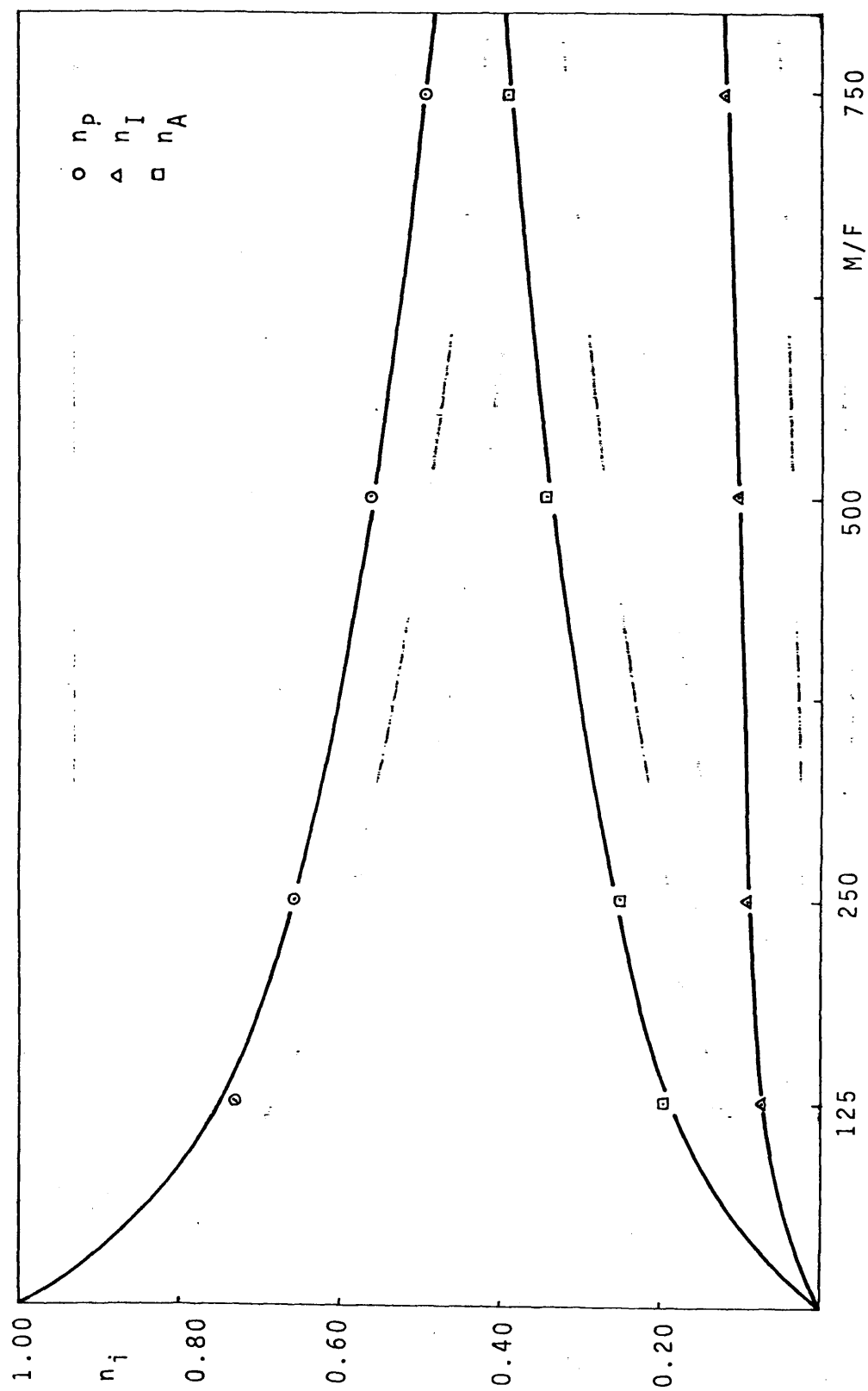


Figura 6.23 CURVA DE DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.  $t_r = 220^\circ\text{C}$ ,  $R_C = 1.4$ ,  $R_O = 0.9$

### 6.2.2 Mecanismo del proceso

#### *i) Curvas de distribución de productos: análisis cualitativo de las mismas*

En la Figuras 6.12 a 6.23 se han representado las curvas de distribución de productos en función de la razón  $M/F$  para cada temperatura y relación molar, a partir de los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos (Tabla 5. 5. 12).

Del examen de las mismas se pueden extraer las siguientes consideraciones:

- La cantidad de propileno no reaccionado disminuye continuamente al aumentar la razón  $M/F$  para todas las temperaturas y relaciones molares. Aunque la pendiente (velocidad de desaparición) de la curva de distribución correspondiente es inicialmente elevada, tiende a amortiguarse paulatinamente, pero no llega a alcanzar en ningún caso un valor asintótico. Por ello, puede afirmarse, en principio, que el propileno desaparece a través de una o varias reacciones de carácter predominantemente irreversible.

Por otra parte, para cada temperatura, el propileno desaparece más rápidamente cuanto mayor es la relación molar cloruro de hidrógeno-propileno y menor la relación molar oxígeno-propileno, de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos previos discutidos en el apartado 6.2.1 ii).

- El rendimiento de cloruro de alilo crece, para todas las temperaturas y relaciones molares, durante todo el intervalo de razones  $M/F$  ensayado.

Análogamente a lo indicado para el propileno, si bien la pendiente inicial se amortigua a lo largo de

dicho intervalo, el hábito de la curva no parece indicar que tienda a un valor asintótico.

- El rendimiento de cloruro de isopropilo sigue una curva creciente que, sin embargo, parece tender a un valor asintótico; en las curvas correspondientes a la temperatura más elevada ( $220^{\circ}\text{C}$ ), este valor se alcanza al final del intervalo de M/F investigado.

Es de destacar que a  $190^{\circ}\text{C}$ , la pendiente inicial de la curva correspondiente a este producto es mayor que la correspondiente a la de cloruro de alilo, invirtiéndose esta situación para valores de la razón M/F más elevados y llegando a superar los rendimientos de cloruro de alilo a los de cloruro de isopropilo. Este hecho corrobora la mayor reversibilidad de la reacción de formación de cloruro de isopropilo respecto a la correspondiente del cloruro de alilo.

## ii) Consideraciones previas

- Como consecuencia de nuestra investigación (apartado 6.1 i) y de acuerdo con la bibliografía (apartado 2) se puede asegurar que el teluro, en sus diversos compuestos, es el componente activo principal que posibilita la sustitución alílica selectiva a baja temperatura.

El pentóxido de vanadio cumple el papel de estabilizador y mejora la selectividad de la reacción. Estas circunstancias, apuntadas en un trabajo recientemente publicado (8) han sido comprobadas por nosotros (apartado 6.1.2 i), pero se desconoce el papel exacto que pueda jugar este componente en la catálisis, aunque tal vez esté relacionado con el poder del pentóxido de vanadio para fijar oxígeno.



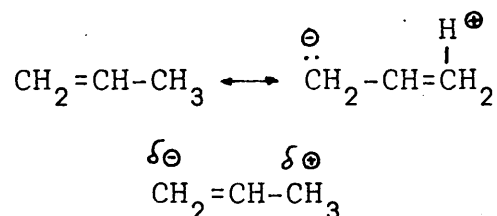
Como se ha puesto de manifiesto anteriormente (a-  
partado 6.1.2 ii), el cloruro potásico se puede con-  
siderar inactivo desde el punto de vista catalítico  
y su función es exclusivamente la de estabilizador.  
Parece ser que su acción se basa en la reducción de  
la presión de vapor de los compuestos volátiles de  
teluro al formar mezclas con ellos.

- En la bibliografía (8), (23), se resalta la facili-  
dad del teluro para pasar de valencia  $2+$  a  $4+$  y vi-  
ceversa y se relaciona su actividad catalítica so-  
bre la oxiclорación de propileno con tal sistema re-  
dox.

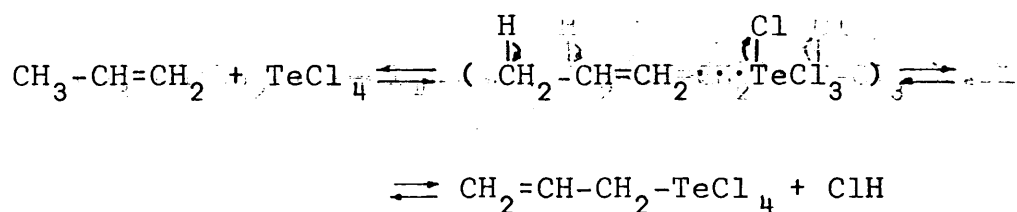
Por otra parte (24), la formación de di- y tetra-  
cloruro de teluro se produce con suma facilidad a  
partir de dióxido de teluro en presencia de cloru-  
ros. También es posible que durante el proceso cata-  
lítico intervengan formas intermedias denominadas  
"teluro básico" que probablemente contienen oxiclo-  
ruro de teluro.

En el apartado 6.2.1 ii) se pone de manifiesto  
que el cloruro de hidrógeno, posiblemente, inter-  
viene en la etapa controlante del proceso y que el  
oxígeno por su parte deberá intervenir en una eta-  
pa secundaria no controlante.

El tetracloruro de teluro y las formas de teluro  
básico pueden dar lugar en presencia de compuestos  
orgánicos con puntos de elevada densidad electróni-  
ca, a alquil-tricloruro de teluro (25). El propile-  
no tiene un centro con esa característica en el  
carbono metilénico.



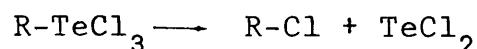
Así pues, sería posible la formación del propileno-tricloruro de telurio en el proceso de la oxiclora - ción de propileno según la reacción:



Los alquil-tricloruros de telurio son solubles en acetona dando disoluciones rojizas. De hecho, el catalizador usado, en presencia de este disolvente, da una disolución de ese color. Por su parte el catalizador sin usar no contiene ningún compuesto capaz de disolverse en acetona. Tampoco los cloruros de telurio son solubles en ésta.

Estos alquil-tricloruros se descomponen fácilmente por encima de 100°C.

Es muy posible que el mecanismo de formación de cloruro de alilo esté relacionado con estos compuestos y con su descomposición. Así, podría llegarse al cloruro de alilo por dos mecanismos de descomposición diferentes:





La primera vía parece, a priori, menos probable puesto que implica la reducción del telurio y hace necesaria su posterior oxidación. No obstante, para Hoernig la clave del proceso que nos ocupa radica precisamente en el sistema redox  $\text{Te}^{2+} - \text{Te}^{4+}$ .

Por otra parte, esta oxidación tendría que ser muy rápida puesto que el  $\text{Cl}_2\text{Te}$  tiene un punto de fusión de  $175^\circ\text{C}$ , lo que, en caso contrario, provocaría una rapidísima degeneración del catalizador. El hecho de que la presencia de pentóxido de vanadio mejore la establezabilidad del catalizador, puede estar relacionado con esta oxidación por cuanto este componente ayuda a la fijación de oxígeno.

La segunda vía parece más lógica porque supone los mismos resultados netos que la primera pero en un solo paso. También, en este caso, el pentóxido de vanadio ayudaría a la fijación de oxígeno que posibilita la descomposición del alquil-tricloruro de telurio.

Una descomposición de este compuesto en ausencia de oxígeno (primera vía) tal vez diera lugar a otros compuestos que supondrían una disminución acusada de la selectividad y que no se han detectado en nuestros experimentos. Así pues, el pentóxido de vanadio justificaría su papel de mejorador de la selectividad.

De acuerdo con lo expuesto en el apartado 6.2.1 ii) y las consideraciones anteriores, la hipótesis más razonable sobre el mecanismo de formación de cloruro de alilo, comprendería las siguientes etapas:

- 1 - Formación de  $\text{Cl}_4\text{Te}$  a partir de  $\text{TeO}_2$  o  $\text{Cl}_2\text{TeO}$ .
- 2 - Formación del propilen-tricloruro de telurio u otro complejo intermedio formado por el propi-

leno con algún compuesto de telurio.

### 3 - Descomposición de éste.

La segunda etapa sería controlante y la tercera muy rápida frente a aquella.

#### *iii) Experimentos complementarios*

##### a) Influencia del vapor de agua

A lo largo de la presente investigación se ha puesto de manifiesto la dificultad, aparentemente insalvable de alcanzar en un solo paso rendimientos de cloruro de alilo superiores al 30 por 100. Hoernig (8) atribuye este hecho a la presencia de vapor de agua, producto de la reacción que desactiva al catalizador.

Para tratar de esclarecer este punto, se realizaron dos experimentos a 210°C de temperatura y relaciones molares  $R_C = 1$  y  $R_O = 1$ , con la única diferencia de que en el segundo de ellos, además de propileno, cloruro de hidrógeno y aire, se introdujo al reactor vapor de agua con un caudal de 0.090 mmoles/sg (que corresponde al agua que se produciría si el rendimiento de cloruro de alilo fuese del 45 por 100). En ambos experimentos, los rendimientos, conversiones y selectividades resultaron ser prácticamente idénticos.

Así pues, parece ser que el agua no desactiva al catalizador sino que se comporta como inerte.

A la luz de las consideraciones previas precedentes, la dificultad para superar el 30 por 100 de rendimiento de cloruro de alilo y la curva de influencia de la temperatura, discutida en el apartado 6.2.1 i), se podrían ex

plicar en los siguientes términos:

- El producto intermedio (propilen-tricloruro de telurio) se descompone con facilidad por encima de  $100^{\circ}\text{C}$ .
- Al elevar la temperatura por encima de este valor, la concentración de intermedio decrecería por aumentar la velocidad de descomposición tanto en el sentido inverso al de formación de éste, como en el de producción de cloruro de alilo. Es indudable que en esta situación se debe presentar un máximo de rendimiento para una temperatura determinada.

b) Posible reversibilidad de la reacción de formación de cloruro de alilo

En el apartado 6.2.2 i) se señaló que, a la vista de las curvas de distribución de productos, la reacción de formación de cloruro de alilo parecía ser, en principio, sustancialmente irreversible.

Con objeto de comprobar esta observación, se realizó un experimento a  $220^{\circ}\text{C}$  en el que se pasó sobre el catalizador una mezcla gaseosa formada por 0.470 mmoles/sg de aire, 0.100 mmoles/sg de vapor de agua y 0.110 mmoles/sg de cloruro de alilo, observándose que al abandonar el lecho catalítico el cloruro de alilo se encontraba inalterado, no encontrándose propileno ni cloruro de isopropilo, en la corriente efluente, ni siquiera como trazas.

Por tanto, puede afirmarse que la reacción de formación de cloruro de alilo a partir de propileno, cloruro de hidrógeno y oxígeno, se comporta irreversiblemente al menos a la temperatura máxima de operación y los tiempos de contacto utilizados.

c) Posible reversibilidad de la reacción de formación de cloruro de isopropilo

En el apartado 2 se señaló que el cloruro de isopropilo se formaba en equilibrio con propileno y cloruro de hidrógeno, de tal manera que este producto no debía considerarse como subproducto ya que siempre podría reciclarse.

Por otra parte, en el apartado 6.2.2 i) se ha indicado que, a la vista de las curvas de distribución de productos, la reacción de formación de cloruro de isopropilo parece que tiene lugar de forma reversible.

Con objeto de comprobar experimentalmente hasta que punto es cierta esta afirmación, se realizaron dos experimentos con 50 gramos de catalizador a 210°C.

En el primero de ellos se pasó a través de éste una mezcla gaseosa constituida por 0.472 mmoles/sg de aire y 0.130 mmoles/sg de cloruro de isopropilo.

En el segundo experimento, se incorporaron además a la mezcla alimento 0.130 mmoles/sg de cloruro de hidrógeno.

En el cuadro adjunto se resumen los resultados obtenidos:

caudales			rendimientos		
$F_I$	$F_a$	$F_C$	$n_P$	$n_I$	$n_A$
0.130	0.472	—	0.173	0.762	0.056
0.130	0.472	0.130	0.139	0.750	0.111

Se observa que la conversión de cloruro de isopropilo es notable y que apenas depende de la presencia de cloruro de hidrógeno.

Por otra parte, la relación molar cloruro de alilo a propileno en los productos es muy elevada, especialmente en el segundo experimento, y muy superior a los valores alcanzados en los experimentos cinéticos de características análogas.

Este hecho induce a pensar que las reacciones de formación de cloruro de alilo y cloruro de isopropilo a partir de propileno, no sean independientes sino que estén relacionadas de alguna forma que bien pudiera ser un complejo intermedio común.

#### d) Posibilidad de que la oxiclорación de propileno se desarrolle en fase homogénea

Con tal objeto se realizaron tres experimentos en los que se hizo pasar por el reactor vacío una mezcla de reaccionantes de relaciones molares cloruro de hidrógeno-propileno y oxígeno-propileno iguales a 1. Las temperaturas de reacción fueron, respectivamente, de 160, 190 y 220°C.

El análisis de los productos de reacción permite afirmar que, si se exceptúan las trazas de cloruro de isopropilo encontradas a la temperatura más elevada, el propileno no reacciona en estas condiciones con el cloruro de hidrógeno y oxígeno en ausencia de catalizador.

#### e) Adsorción de reaccionantes y productos sobre el catalizador

Con objeto de disponer de datos semi-cuantitativos sobre la adsorción de los distintos productos sobre el cata-

lizador, se realizó una serie de experimentos cromatográficos.

Los tiempos de retención y la forma de los picos correspondientes a cada compuesto, que se exponen en la Tabla 5.12, permiten deducir las siguientes conclusiones:

- El tiempo de retención del metano puede considerarse como el tiempo de elución mínimo; es decir, el tiempo que tarda el gas portador en recorrer todas las conducciones del aparato incluida la columna que contiene al catalizador.
- El propileno, aire y cloruro de hidrógeno se comporta de modo similar, lo que indica que se adsorben sobre el catalizador débilmente.
- El tiempo de retención de cloruro de isopropilo, así como la forma aplanada del pico, indican que se ad sorbe sobre el catalizador.
- Lo mismo ocurre con el cloruro de alilo, cuyo tiempo de retención es además netamente superior al de los restantes compuestos, lo que corresponde a una adsorción más intensa.
- El agua debe fijarse ligeramente sobre el catalizador o, más probablemente, sobre las pequeñas zonas del soporte que no hayan quedado cubiertas durante la impregnación. Esta hipótesis concuerda con el resultado del experimento realizado en presencia de vapor de agua, que se ha descrito en el apartado 6.2.2 iii) a) y que lleva a la conclusión de que el agua se comporta como inerte frente a nuestro catalizador.

#### iv) Interpretación cuantitativa de los datos cinéticos

Basándonos en los tres subapartados precedentes se procedió a la interpretación cuantitativa de los datos experimentales.

Se trataba de encontrar unas ecuaciones de velocidades netas de formación de los productos de reacción que reprodujeran con suficiente precisión los datos mencionados y pudieran servir de base para la estimación del posible reactor donde desarrollar el proceso, teniendo muy en cuenta todas las circunstancias implícitas en el cambio de escala.

Para ello se ensayaron sucesivos mecanismos, entendiendo por tales esquemas de etapas que implicaban:

- 1 - Conjunto de reacciones elementales en juego, así como las hipótesis plausibles sobre su desarrollo físico-químico.
- 2 - Establecimiento de las ecuaciones de velocidad de dichas reacciones elementales, según la etapa o etapas físicas o químicas que controlen la velocidad global de las mismas, de acuerdo con el modelo de Langmuir e Hinshelwood (26), (27).
- 3 - Establecimiento de las ecuaciones de velocidades netas de desaparición de los reaccionantes o de aparición de los productos, en función de las correspondientes de las reacciones elementales.
- 4 - Simplificación de las ecuaciones de velocidades netas, buscando su posible linearización, a fin de poder apreciar su grado de concordancia con los datos experimentales.

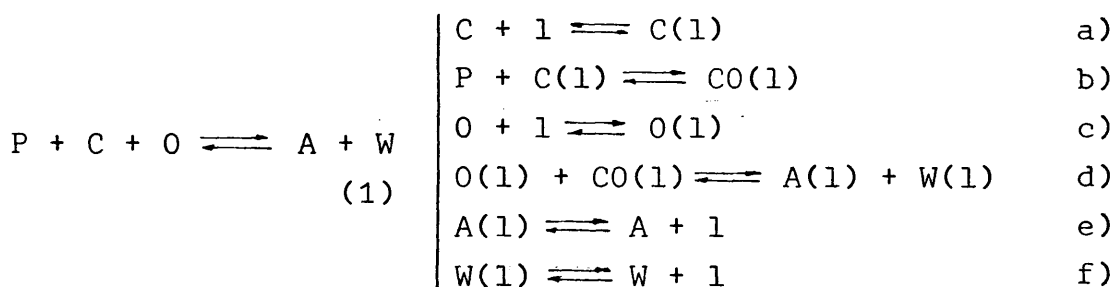
Se relaciona a continuación los distintos mecanismos ensayados:

a) Mecanismo 1

Se supusieron dos reacciones paralelas e independientes para la formación de cloruro de alilo y del cloruro de isopropilo a partir de propileno: reacciones elementales 1 y 2 respectivamente. Así mismo, se consideró que ambas transcurrieran del siguiente modo:

Reacción elemental 1: Formación de cloruro de alilo

Se desarrolla a través de seis etapas en serie: el cloruro de hidrógeno que adsorbe sobre determinados centros activos del catalizador, reaccionando a continuación con el propileno, en fase gaseosa, para dar lugar a un complejo intermedio (CO), adsorbido. Por otra parte, el oxígeno no se adsorbe sobre otros centros activos del catalizador, reaccionando a continuación con el complejo intermedio adsorbido, produciendo cloruro de alilo y agua adsorbidos que posteriormente se desorben y pasan a la fase gaseosa.

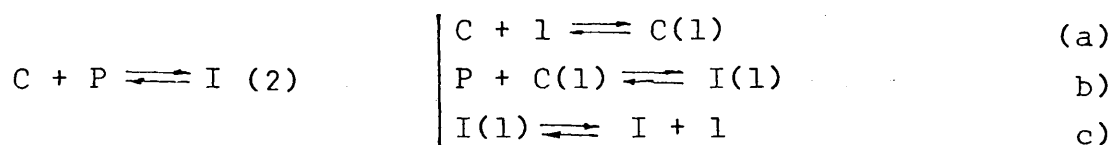


Según cual de las seis etapas indicadas se supuso controlante por su mayor lentitud, se dedujeron seis ecuaciones de velocidad que aparecen en la Tabla 9.3.



## Reacción elemental 2: Formación de cloruro de isopropilo

Se desarrolla en tres etapas en serie: el cloruro de hidrógeno se adsorbe sobre determinados centros activos del catalizador, reaccionando a continuación con el propileno que se encuentra en la fase gaseosa, para producir cloruro de isopropilo adsorbido que finalmente se desorbe para pasar a la fase gaseosa:



Según cual de las tres etapas indicadas se supuso controlante por su mayor lentitud, se dedujeron las tres ecuaciones de velocidad que aparecen en la Tabla 9.3.

## Velocidades netas de formación de productos

Se comprende que en el mecanismo que se considera las ecuaciones de velocidades netas de formación de cloruro de alilo e isopropilo, coinciden con las ecuaciones de velocidad de las reacciones elementales 1 y 2 respectivamente. La velocidad neta de desaparición de propileno sería la suma de ambas.

Realizadas las sucesivas simplificaciones que se consideraron razonables en las correspondientes ecuaciones de velocidad de la Tabla 9.3, y después de linearizadas, condujeron a los resultados que se resumen en la Tabla 9.4.

En ella se puede observar que en ninguno de los casos considerados se encontró concordancia satisfactoria con los datos experimentales para ambos productos. En cualquier caso, para el cloruro de alilo, la hipótesis de que controlase la segunda etapa, b), fué la que se desvió menos

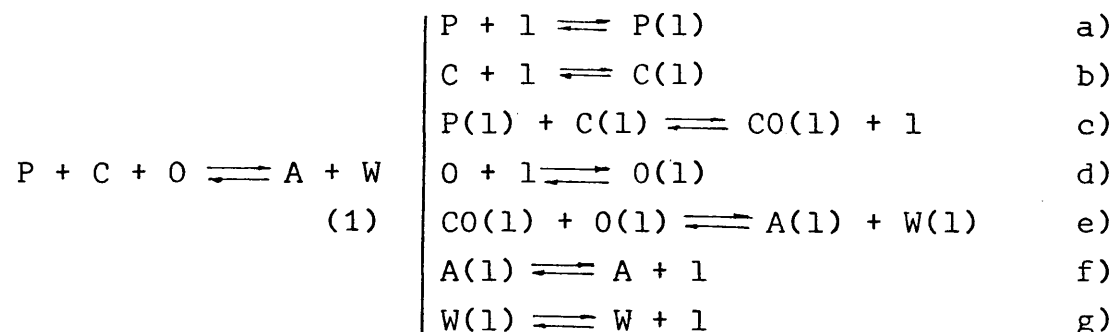
de la realidad. En el caso del cloruro de isopropilo, los resultados menos discordantes se obtuvieron al suponer como etapa controlante la desorción del mismo, etapa c).

## b) Mecanismo 2

En este mecanismo se postula que, del mismo modo que en el mecanismo anterior, las reacciones elementales 1 y 2 allí indicadas transcurren paralela e independientemente con la diferencia de que, para el desarrollo de la reacción, el propileno ha de adsorberse previamente para luego reaccionar. Es decir:

### Reacción elemental 1: Formación del cloruro de alilo

De acuerdo con lo indicado transcurrirá en siete etapas: la primera consistirá en la adsorción de propileno sobre un centro activo del catalizador; por la segunda se adsorberá cloruro de hidrógeno; en la tercera el propileno y el cloruro de hidrógeno adsorbidos reaccionarán para dar lugar al complejo intermedio (CO). Como esta reacción superficial transcurre sobre dos centros, al producirse el complejo se libera uno de ellos; las cuatro etapas restantes son idénticas a las postuladas para esta reacción en el mecanismo 1



Para esta reacción elemental se dedujo una única

ecuación de velocidad correspondiente a la hipótesis de que controlara la etapa a) de adsorción de propileno, porque ca so de ser éste el mecanismo satisfactorio, sería probable mente esta etapa la más lenta, si se tiene en cuenta la di- fi- cul- tad de adsorción del propileno sobre el catalizador, demostrada por los experimentos cromatográficos (apartado 6.2.2 iii)).

La ecuación deducida aparece en la Tabla 9.5.

Reacción elemental 2: Formación de cloruro de isopropilo

Coincide totalmente con la del mecanismo 1.

Velocidades netas de formación de productos

Se comprende, que también en este caso, las velocidades netas de formación de cloruro de alilo y cloruro de isopropilo coinciden con las velocidades de las reacciones elementales 1 y 2 respectivamente.

Realizadas las sucesivas simplificaciones que se consideraron razonables en la ecuación de velocidad que figura en la Tabla 9.5, y después de dar a las expresiones resultantes forma lineal, se obtuvieron los resultados que se resumen en la Tabla 9.6.

Se puede concluir que no se encontró buena concordancia con los datos obtenidos experimentalmente para el cloruro de alilo en ninguna de las linearizaciones ensayadas.

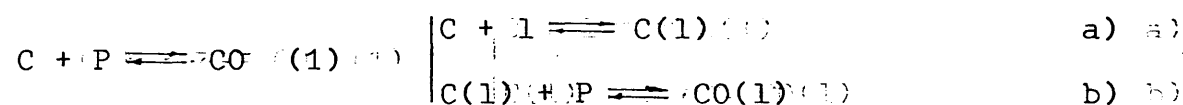
Por lo que respecta a la reacción elemental 2 no se realizó comprobación alguna dado los resultados obtenidos para la reacción elemental 1.

### c) Mecanismo 3

Se postula en él tres reacciones elementales: una de formación de un complejo intermedio y dos de descomposición del mismo por dos vías distintas, a cloruro de alilo y cloruro de isopropilo, respectivamente, siendo la segunda de éstas una reacción rápida y reversible por lo que la concentración de complejo estará en equilibrio con la presión parcial de cloruro de isopropilo.

#### Reacción elemental 1: Formación del complejo intermedio

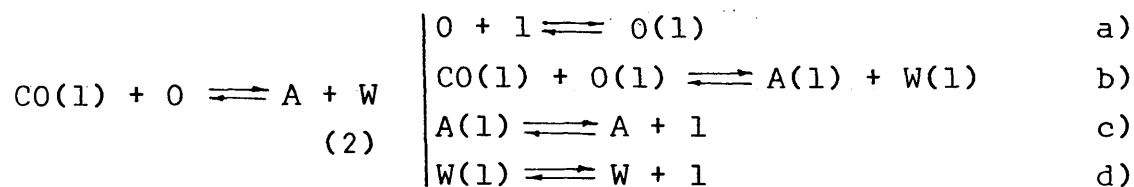
En primer lugar, el cloruro de hidrógeno se adsorbe sobre determinados centros activos del catalizador, reaccionando a continuación con el propileno, en fase gaseosa, para dar lugar al complejo intermedio, que queda adsorbido:



Se establecieron las dos hipótesis de considerar controlantes, por su mayor lentitud, cada una de las etapas a) y b), resultando las dos ecuaciones de la Tabla 9.7.

#### Reacción elemental 2: Descomposición del complejo intermedio a cloruro de alilo

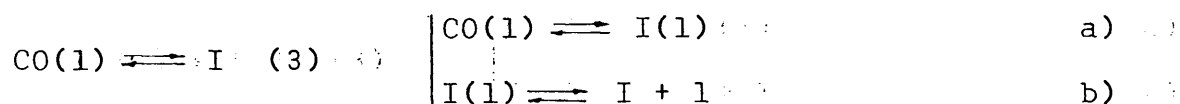
El complejo intermedio reacciona con oxígeno, que previamente se ha adsorbido sobre otros centros activos del catalizador, para dar lugar a cloruro de alilo y agua que quedan adsorbidos. Posteriormente estos productos se desorben para pasar a la fase gaseosa.



Se estableció una sola hipótesis, la de suponer, como etapa más lenta, la b) de reacción superficial entre el complejo intermedio y el oxígeno adsorbidos. La ecuación correspondiente se reseña en la Tabla 9.7.

Reacción elemental 3; Descomposición del complejo intermedio a cloruro de isopropilo

El complejo intermedio se descompone espontáneamente en cloruro de isopropilo adsorbido que se desorbe posteriormente pasando a la fase gaseosa.



No se estableció hipótesis alguna sobre el posible control de una de estas dos etapas, dadas las premisas de partida.

Velocidades netas de desaparición de propileno y formación de cloruro de alilo

La velocidad neta de formación del complejo intermedio debe coincidir con la velocidad neta de desaparición de propileno y con la velocidad de la reacción elemental 1.

Por otra parte, la ecuación de velocidad neta de formación de cloruro de alilo debe coincidir con la velocidad de la reacción elemental 2.

La velocidad neta de aparición de cloruro de isopropilo coincide con la velocidad de la reacción elemental 3.

Realizadas las sucesivas simplificaciones que se consideraron razonables en las correspondientes ecuaciones

de la Tabla 9.7 y después de linearizar las expresiones resultantes, se obtuvieron los resultados que se resumen en la Tabla 9.8 .

Al contrastarlas con los resultados experimentales, se encontró una concordancia patente pero no completamente satisfactoria en las dos primeras hipótesis establecidas sobre la velocidad de desaparición de propileno, mientras que en la hipótesis sobre control de la reacción superficial de descomposición del complejo de cloruro de alilo, los resultados no fueron aceptables en ninguno de los casos.

#### d) Mecanismo 4

Como en el mecanismo 3, se supone ahora una única vía de desaparición de propileno para dar lugar a un complejo intermedio (reacción elemental 1) y la descomposición de éste de dos formas diferentes que conducen a cloruro de alilo (reacción elemental 2) y cloruro de isopropilo (reacción elemental 3).

Las diferencias con anteriores mecanismos estriban en tres puntos fundamentales:

- De acuerdo con las consideraciones previas (apartado 6.2.2 ii), en los mecanismos precedentes se supuso que el cloruro de hidrógeno se adsorbía sobre "determinados" centros activos del catalizador. Ahora se detalla esta etapa de adsorción suponiendo que el cloruro de hidrógeno reacciona concretamente con una forma no activa del catalizador, para dar lugar a una forma activa del mismo y agua.

Esta pareja de especies puede estar constituida por uno de los pares  $\text{TeOCl}_2$  -  $\text{TeCl}_4$  o bien por  $\text{TeO}_2$  -  $\text{TeOCl}_4$ . En cualquier caso la forma activa está más

clorada que la no activa.

- El concepto de centro activo del catalizador, es necesariamente diferente en este mecanismo respecto a los anteriores, como consecuencia de lo acabado de indicar.

En este mecanismo, un centro activo libre es una especie poco clorada del catalizador, mientras que un centro ocupado por cloruro de hidrógeno es una especie clorada del catalizador.

Este tipo de centros estará ocupado por el complejo intermedio, el cloruro de alilo recién formado y el cloruro de isopropilo. También se supone que el oxígeno puede adsorberse sobre estos centros dado el carácter electrófilo de los mismos.

No obstante, a la vista de los resultados obtenidos con anteriores mecanismos, y los experimentos de adsorción (del apartado 6.2.2 (iii) d), se supondrá que el número de centros ocupados por cloruro de isopropilo y agua es relativamente pequeño, por lo que no aparecerán los correspondientes términos en los denominadores de las ecuaciones de velocidad que se deduzcan.

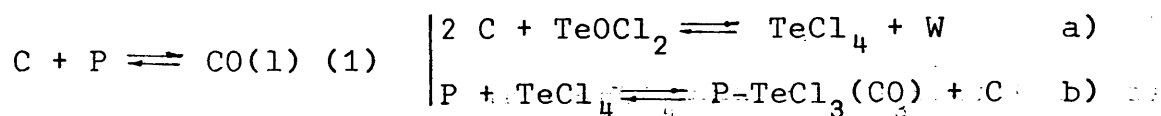
- En los mecanismos anteriores no se hace ninguna suposición sobre la naturaleza del complejo intermedio, mientras que en el presente se supone que se trata del propilen-tricloruro de telurio ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{TeCl}_3$ ).

Pasemos ahora al análisis de cada una de las reacciones elementales del esquema propuesto:

#### Reacción elemental 1: Formación del complejo intermedio

La especie activa del catalizador, que se forma por

reacción de dos moléculas de cloruro de hidrógeno con una forma poco clorada de aquél, con desprendimiento de una molécula de agua, reacciona con el propileno, en fase gaseosa, para dar lugar al complejo intermedio y una molécula de cloruro de hidrógeno que queda en fase gaseosa.



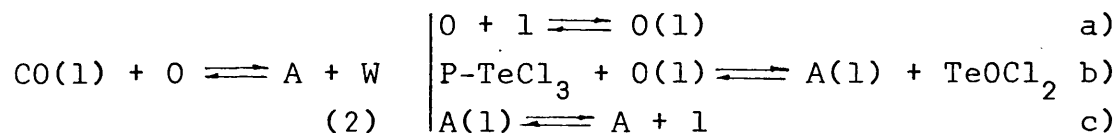
Se establecieron cuatro hipótesis suponiendo en cada una de ellas que la velocidad global estaba controlada por:

- . la adsorción de cloruro de hidrógeno, a)
- . la reacción superficial de formación del complejo, b)
- . ambas etapas, consideradas fuertemente irreversibles
- . ambas etapas, consideradas fundamentalmente reversibles.

Las ecuaciones deducidas aparecen en la Tabla 9.9.3.

Reacción elemental 2: Descomposición del complejo a cloruro de alilo

El complejo intermedio, formado según el esquema propuesto en el párrafo anterior, reacciona con el oxígeno, que previamente se ha adsorbido sobre un centro activo del catalizador, para dar lugar a una especie no activa del mismo y cloruro de alilo adsorbido que posteriormente se desorbe para pasar a la fase gaseosa.

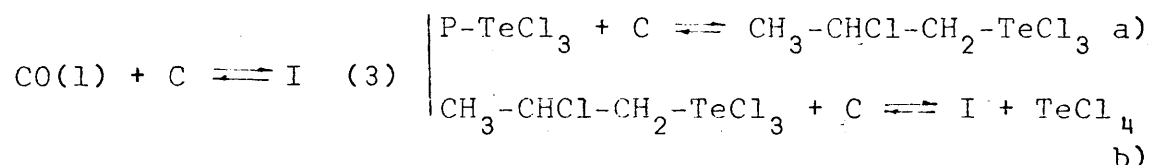


No se estableció ninguna hipótesis de control de velocidad de reacción por estas tres etapas dados los resultados obtenidos en el mecanismo 3.



### Reacción elemental 3: Descomposición del complejo a cloruro de isopropilo

El complejo intermedio, formado según se ha detallado anteriormente, se descompone a través de dos etapas en serie: se supone en primer lugar que, sobre el complejo intermedio, se realiza la adición al doble enlace de una molécula de cloruro de hidrógeno de la fase gaseosa. El nuevo complejo así formado se descompone a continuación con el concurso de otra molécula de cloruro de hidrógeno para dar lugar a cloruro de isopropilo desorbido y regenerar el catalizador en su forma activa.



De acuerdo con las premisas de partida, según las cuales se suponía que estas reacciones eran rápidas, no se estableció ninguna hipótesis sobre el control de velocidad de reacción por estas etapas.

### Velocidades netas de desaparición de propileno y formación de productos

Se comprende que, en rigor, en el mecanismo que se considera, la velocidad neta de desaparición de propileno debe coincidir con la velocidad de formación del complejo intermedio, es decir con la velocidad de la reacción elemental 1.

Realizadas las simplificaciones que se consideraron razonables en las correspondientes ecuaciones de velocidad de la Tabla 9.9, y después de linearizar las expresiones resultantes, se obtuvieron los resultados que se resu -

men en la Tabla 9.10.

Al comparar con los datos experimentales sobre la desaparición de propileno, en la Tabla 9.10 se puede observar que los resultados obtenidos para las dos últimas hipótesis sobre la reacción de formación del complejo (control de las dos primeras etapas, consideradas fundamentalmente irrreversibles y reversibles respectivamente) no fueron satisfactorios en ningún caso. Por el contrario, en las dos primeras hipótesis (control de la adsorción de cloruro de hidrógeno y control de la reacción superficial de formación del complejo) los resultados obtenidos fueron, en general, prometedores ya que se encontró buena concordancia con los datos experimentales en muchas de las simplificaciones ensayadas, aunque siempre se daba la circunstancia de que al representar los datos experimentales correspondientes a las cuatro relaciones molares para una misma temperatura, se obtenían cuatro rectas diferentes en lugar de una sola, como debería ocurrir. Esta circunstancia se evitó cuando, en la ecuación correspondiente a la hipótesis de control de la reacción superficial de formación del complejo, se supuso que los sumandos más significativos del denominador eran la unidad y el término de adsorción de cloruro de hidrógeno.

En cuanto a las velocidades netas de formación de cloruro de alilo e isopropilo, coincidentes con las reacciones elementales 2 y 3 respectivamente, la hipótesis de su gran rapidez, comparadas con la velocidad de formación del complejo intermedio (reacción elemental 1), y el atribuir las ecuaciones de velocidad análogas a las de formación del citado complejo (paso más lento del proceso global) dio también excelentes resultados.

### e) Mecanismo 5.

Este mecanismo se planteó como una variante de la anterior y como tal se basa en premisas análogas a las del mismo con las siguientes particularidades:

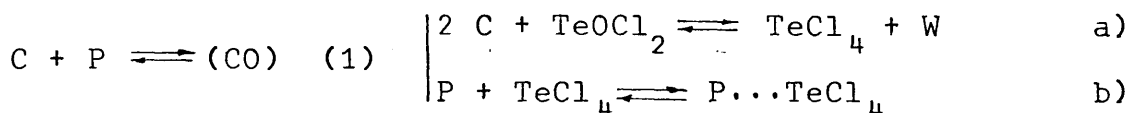
- La vía que conduce a la formación del cloruro de alilo es similar a la del mecanismo anterior, aunque en este caso se supone que para llegar al complejo intermedio (Propilen-tricloruro de telurio) es necesaria la fijación previa del propileno sobre un centro ocupado por cloruro de hidrógeno (catalizador en forma activa) para dar lugar a un complejo intermedio lábil que representaremos por:  $P \cdots TeCl_4$ .
- Este nuevo complejo intermedio evoluciona a propilen-tricloruro de telurio, que posteriormente conduce a cloruro de alilo por la vía ya explicada en el mecanismo 4.

Por otra parte, el citado complejo puede adicionar cloruro de hidrógeno para dar lugar a cloruro de isopropilo.

A continuación se analiza este mecanismo:

#### Reacción elemental 1: Formación del complejo intermedio

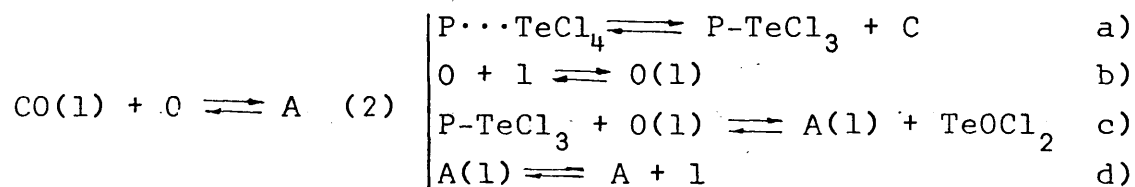
La especie activa del catalizador, que se forma por reacción de dos moléculas de cloruro de hidrógeno con una forma poco clorada de éste, con desprendimiento de una molécula de agua, da lugar al complejo intermedio al fijar una molécula de propileno de la fase gaseosa.



Se estableció una única hipótesis, consistente en suponer que la velocidad global estuviese controlada por la velocidad de la etapa b) de fijación de propileno para dar lugar al complejo. La ecuación correspondiente aparece en la Tabla 9.11.

Reacción elemental 2: Evolución del complejo a cloruro de alilo

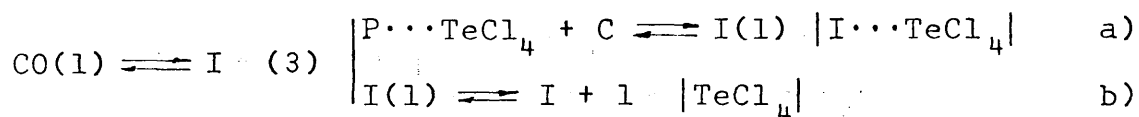
El complejo intermedio, formado según se explica en el párrafo anterior, evoluciona perdiendo una molécula de cloruro de hidrógeno para dar lugar al propileno-tricloruro de telurio anteriormente mencionado. Este último, por medio de un átomo de oxígeno que previamente se ha adsorbido, da lugar a una molécula de cloruro de alilo que queda adsorbida y regenera el catalizador en su forma activa. Posteriormente, el cloruro de alilo se desorbe para pasar a la fase gaseosa.



Se supuso que todas estas etapas eran muy rápidas comparadas con la de formación del complejo no se estableció ninguna hipótesis sobre su desarrollo.

Reacción elemental 3: Evolución del complejo a cloruro de isopropilo

El complejo intermedio reacciona con una molécula de cloruro de hidrógeno que se encuentra en la fase gaseosa para dar lugar a cloruro de isopropilo adsorbido que posteriormente se desorbe.



Por idénticas razones a las del párrafo anterior, no se estableció ninguna hipótesis sobre su desarrollo.

#### Velocidades netas de desaparición de propileno y formación de productos.

Por razones análogas a las explicadas en el mecanismo 4, y aunque en rigor, la ecuación de velocidad deducida para la reacción elemental 1 (Tabla 9.11) solo debe coincidir con la velocidad neta de desaparición de propileno, se identificó también con las velocidades netas de formación de cloruro de alilo y cloruro de isopropilo.

Realizadas las sucesivas simplificaciones que se consideraron razonables en la ecuación de velocidad de la Tabla 9.11, y después de linearizadas, se obtuvieron los resultados que se resumen en la Tabla 9.12.

Se observa en ella que la concordancia de los datos experimentales con la simplificación N°5, en la que se considera que los sumandos más significativos del denominador son la unidad y el término de adsorción de cloruro de hidrógeno, resulta ser muy satisfactoria, tanto para las velocidades netas de desaparición de propileno como para las de formación de cloruro de alilo e isopropilo.

## v) Mecanismo satisfactorio

Para el mecanismo número 5 se describen a continuación con detalle las ecuaciones de velocidad, las simplificaciones de las mismas y se comprueba su ajuste con los datos experimentales.

### a) Velocidad neta de desaparición de propileno

Al considerar que la etapa controlante de la velocidad de la reacción elemental 1 (formación del complejo intermedio) es la reacción superficial entre el cloruro de hidrógeno adsorbido sobre el catalizador y el propileno en la fase gaseosa, se obtiene, de acuerdo con la teoría de Langmuir-Hinselwood (Tabla 9.11), la siguiente ecuación de velocidad, que según el esquema propuesto debe coincidir con la velocidad neta de desaparición de propileno:

$$-\frac{dn_P}{dM/F} = r_P = \frac{k_1 \cdot \left( \frac{p_P p_C^2}{p_W} - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{p_I}{p_C} \right)}{1 + b_A p_A + b_O p_O^{1/2} + b_C \frac{p_C^2}{p_W}} \quad (6.1)$$

Dada la complejidad de esta ecuación, con un número considerable de constantes, se supuso en primer lugar que siendo la reacción reversible (se conservaba intacto el numerador), uno de los términos del denominador era de mayor orden de magnitud que los restantes, que resultaba despreciables frente a él, obteniéndose así expresiones lineales con dos constantes, fáciles de analizar.

En la Tabla 9.12 se relaciona las sucesivas simplificaciones de esta ecuación, así como los resultados obtenidos al efectuar la representación de los datos experimentales para cada una de ellas.

Cuando se supuso que el término más significativo del denominador de dicha ecuación era el correspondiente a la adsorción superficial de oxígeno o cloruro de alilo (Tabla 9.12, números 1 y 2, respectivamente) los resultados obtenidos no fueron aceptables. Sin embargo, cuando se supuso que el sumando mayor era el término de adsorción de cloruro de hidrógeno o la unidad (Tabla 9.12, números 3 y 4) se obtuvieron las expresiones lineales:

$$\frac{r_P P_C}{P_I} = k_i \cdot \frac{P_P P_C^3}{P_W P_I} - k_i' \quad (6.2)$$

y

$$\frac{r_P P_C^3}{P_I P_W} = \tilde{k}_i \cdot \frac{P_P P_C^3}{P_I P_W} - \tilde{k}_i' \quad (6.3)$$

respectivamente, que mostraban buena concordancia los datos experimentales ya que al representar éstos en la forma indicada por las mismas, quedaban sensiblemente alineados todos los puntos correspondientes a cada relación molar cloruro de hidrógeno-propileno (independientemente de la relación molar oxígeno-propileno utilizada) y a cada temperatura.

La influencia de la relación molar cloruro de hidrógeno-propileno era opuesta en las dos simplificaciones, ya que mientras en la primera de ellas, mayor sumando del denominador el término de adsorción de cloruro de hidrógeno, la recta correspondiente a la relación molar más elevada en sayada (1.4) presentaba mayor pendiente que la correspondiente a la relación molar menor, en la segunda simplificación ocurría lo contrario.

A pesar de la respuesta lineal obtenida no se dieron por válidas las ecuaciones 6.2 y 6.3, ya que ambas implicaban suposiciones que solo serían aceptables si todos los

puntos correspondientes a una temperatura (incluyendo las dos relaciones molares cloruro de hidrógeno-propileno utilizadas) quedarán alineadas sobre una recta única.

Visto el efecto contrapuesto observado en las dos suposiciones conducentes a las ecuaciones 6.2 y 6.3, se decidió sumar ambas a fin de considerar las dos simultáneamente:

$$r_P \cdot \left( \frac{P_C}{P_I} + \frac{P_C^3}{P_I P_W} \right) = (k_i + \tilde{k}_i) \cdot \frac{P_P P_C^3}{P_I P_W} (k_i' + \tilde{k}_i') \quad (6.4)$$

Al representar el primer miembro de esta ecuación frente al cociente de presiones parciales del minuendo del segundo miembro,  $P_P P_C^3 / P_I P_W$ , calculados a partir de los datos experimentales, todos los puntos correspondientes a una temperatura se alinearon satisfactoriamente, tal como se muestra en las figuras 6.24, 6.25 y 6.26 correspondientes a las tres temperaturas investigadas, 160, 190 y 220°C, respectivamente.

De acuerdo con lo indicado, la ecuación 6.4 corresponde prácticamente a la hipótesis de que los dos términos del denominador supuesto de mayor orden por separado, el término de adsorción de cloruro de hidrógeno y la unidad, son de orden de magnitud similar, no pudiendo despreciarse ninguno de ellos frente al otro. En efecto, dicha ecuación puede reordenarse en la forma:

$$r = \frac{k_1 \cdot \left( \frac{P_P P_C^2}{P_W} - \frac{1}{K_1} \frac{P_I}{P_C} \right)}{1 + \frac{P_C^2}{P_W}} \quad (6.5)$$



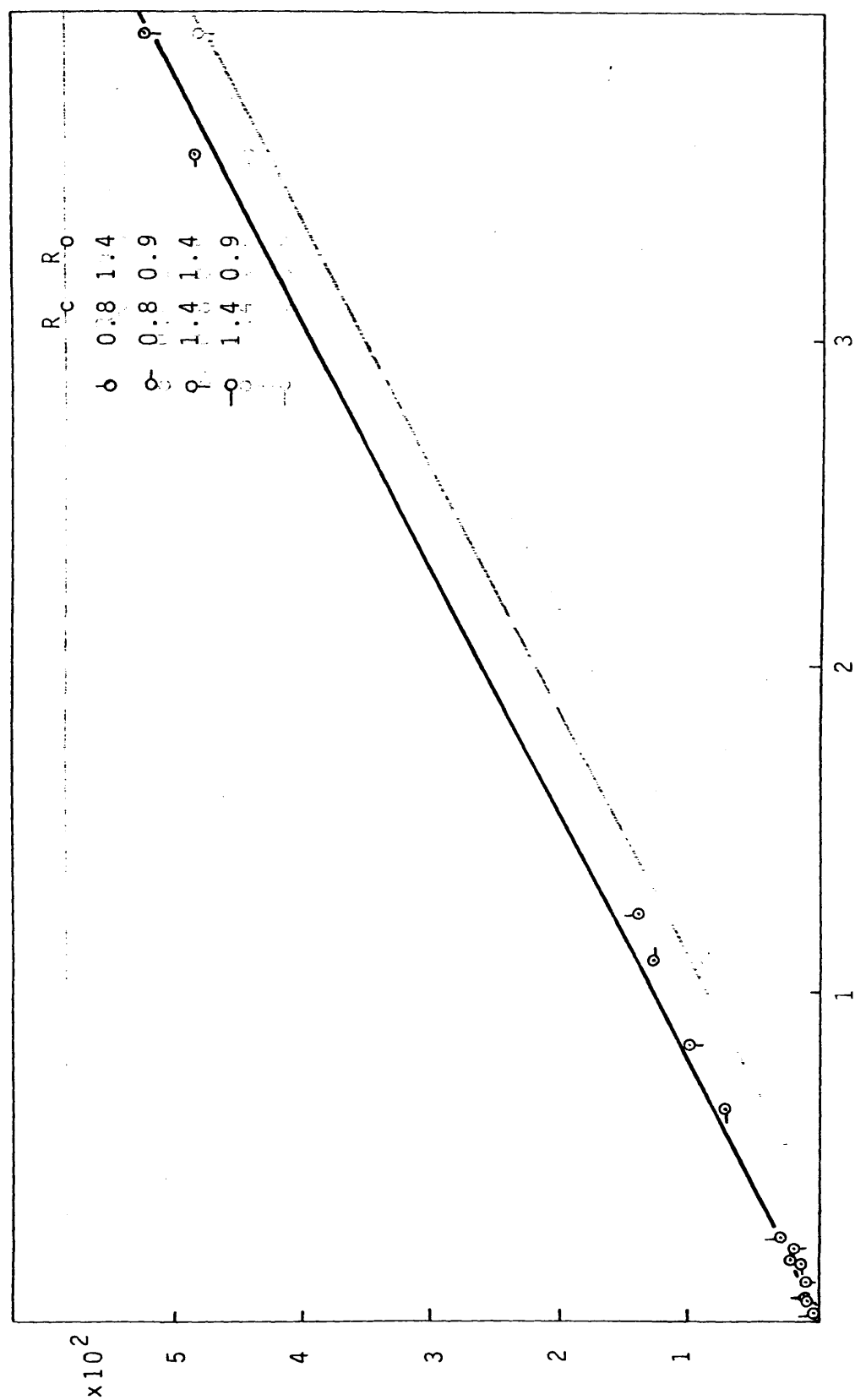


Figura 6.24 LINEARIZACION: velocidades netas de desaparición de propileno,  $t_r = 160^\circ\text{C}$

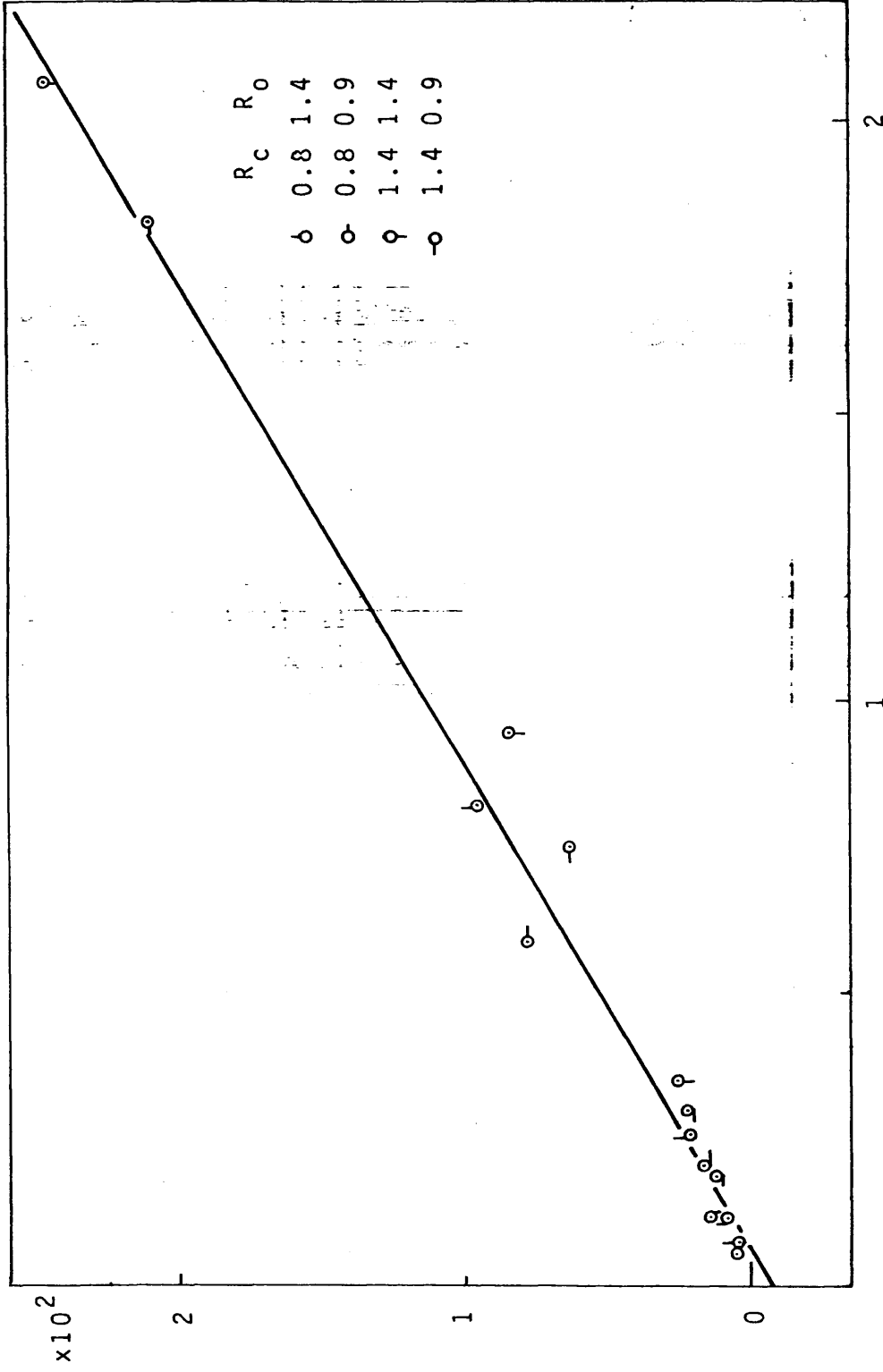


Figura 6.25 LINEARIZACION: velocidades netas de desaparición de propileno,  $t_r = 190^\circ\text{C}$

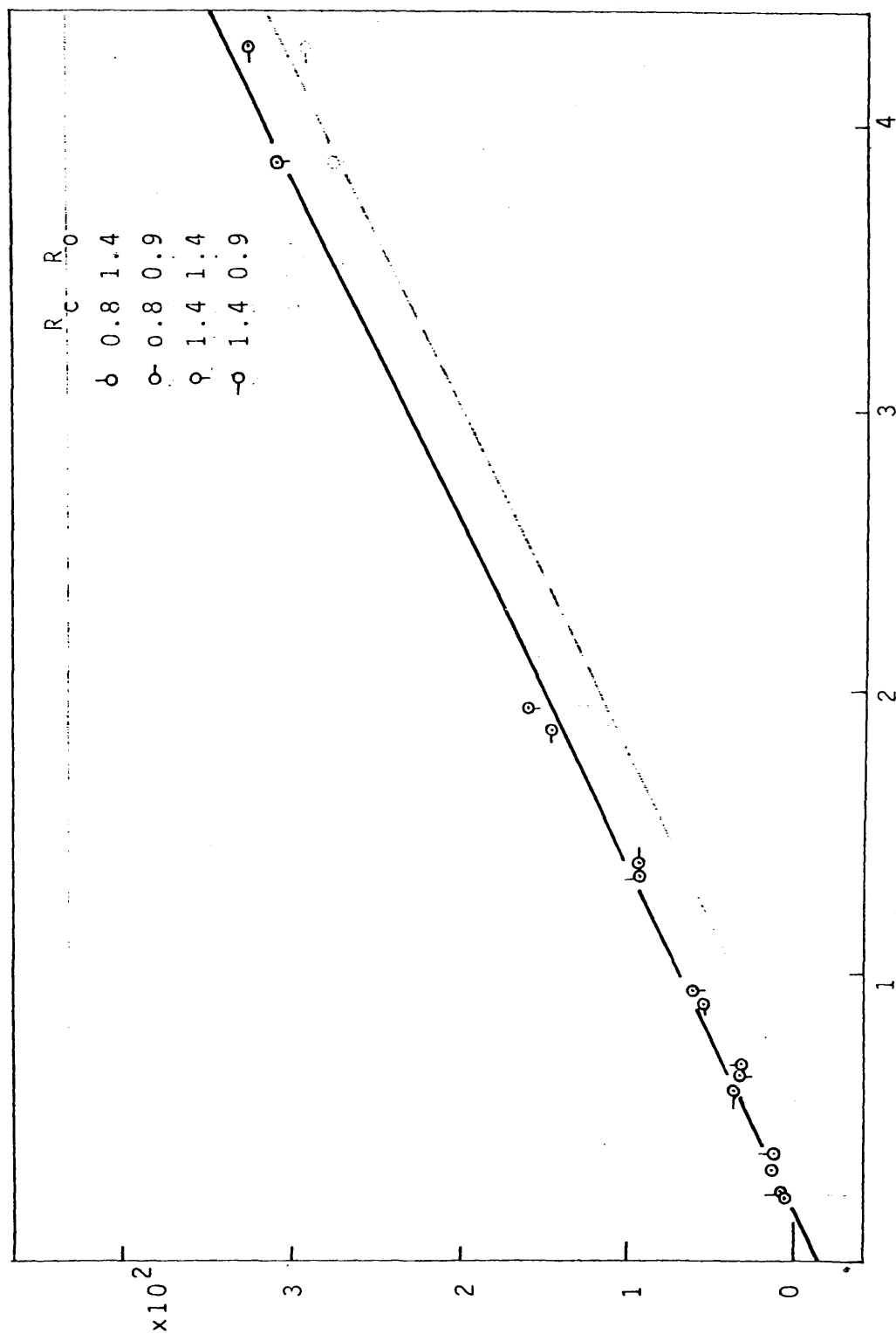


Figura 6.26 LINEARIZACION: velocidades netas de desaparición de propileno,  $t_r = 220^\circ\text{C}$

Si se aplican directamente estas hipótesis a la ecuación 6.1, resulta la expresión:

$$r_P = \frac{k_1 \left( \frac{p_P p_C^2}{p_W} - \frac{1}{K_1} \frac{p_I}{p_C} \right)}{1 + b_C \frac{p_C^2}{p_W}} \quad (6.6)$$

idéntica a la ecuación 6.5 si se exceptúa la constante  $b_C, b_C$ , correspondiente al equilibrio de adsorción de cloruro de hidrógeno sobre el catalizador.

Por tanto, para que la ecuación 6.5 corresponda al mecanismo propuesto es preciso admitir que la constante  $b_C$  tiene un valor próximo a la unidad, lo que concuerda por otra parte con la hipótesis de igual magnitud para los dos términos del denominador, ya que el cociente  $p_C^2/p_W$  calculado a partir de los datos experimentales es precisamente de ese orden.

Esta circunstancia implica que las concentraciones de centros activos libres (catalizador en forma no activa) y centros ocupados por cloruro de hidrógeno (forma activa) sean del mismo orden de magnitud.

#### b) Velocidades netas de formación de cloruro de alilo y cloruro de isopropilo

Si se representan las velocidades netas de desaparición de propileno medidas sobre las curvas correspondientes (Tabla 9.13) frente a las velocidades netas de aparición de cloruro de alilo y de cloruro de isopropilo, para iguales valores de la razón M/F y análogas condiciones experimentales, los puntos quedan sensiblemente situados sobre dos líneas rectas para cada temperatura, figuras 6.27 y 6.28,

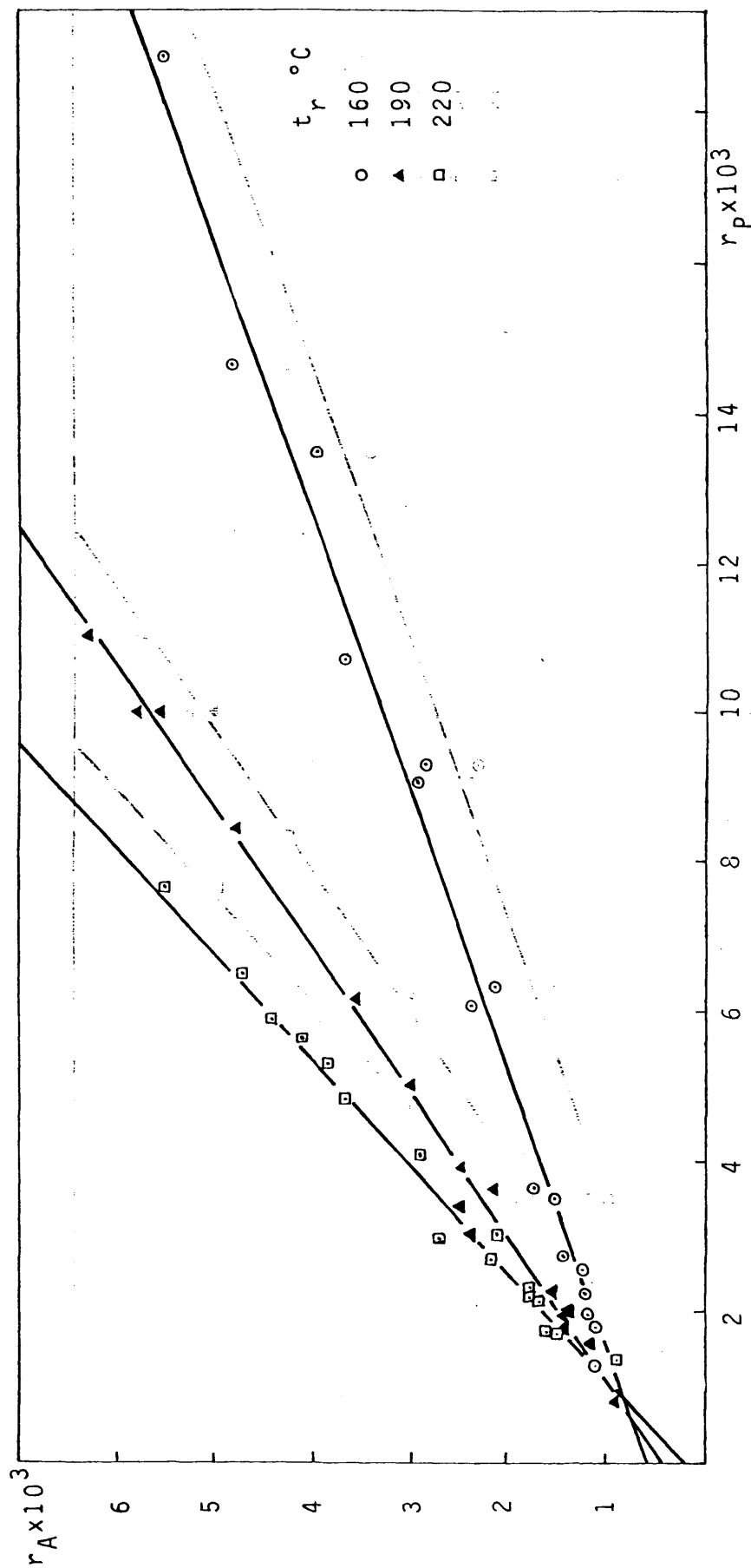


Figura 6.27 Velocidades netas de formación de cloruro de alilo frente a las de desaparición de propileno, para las tres temperaturas.

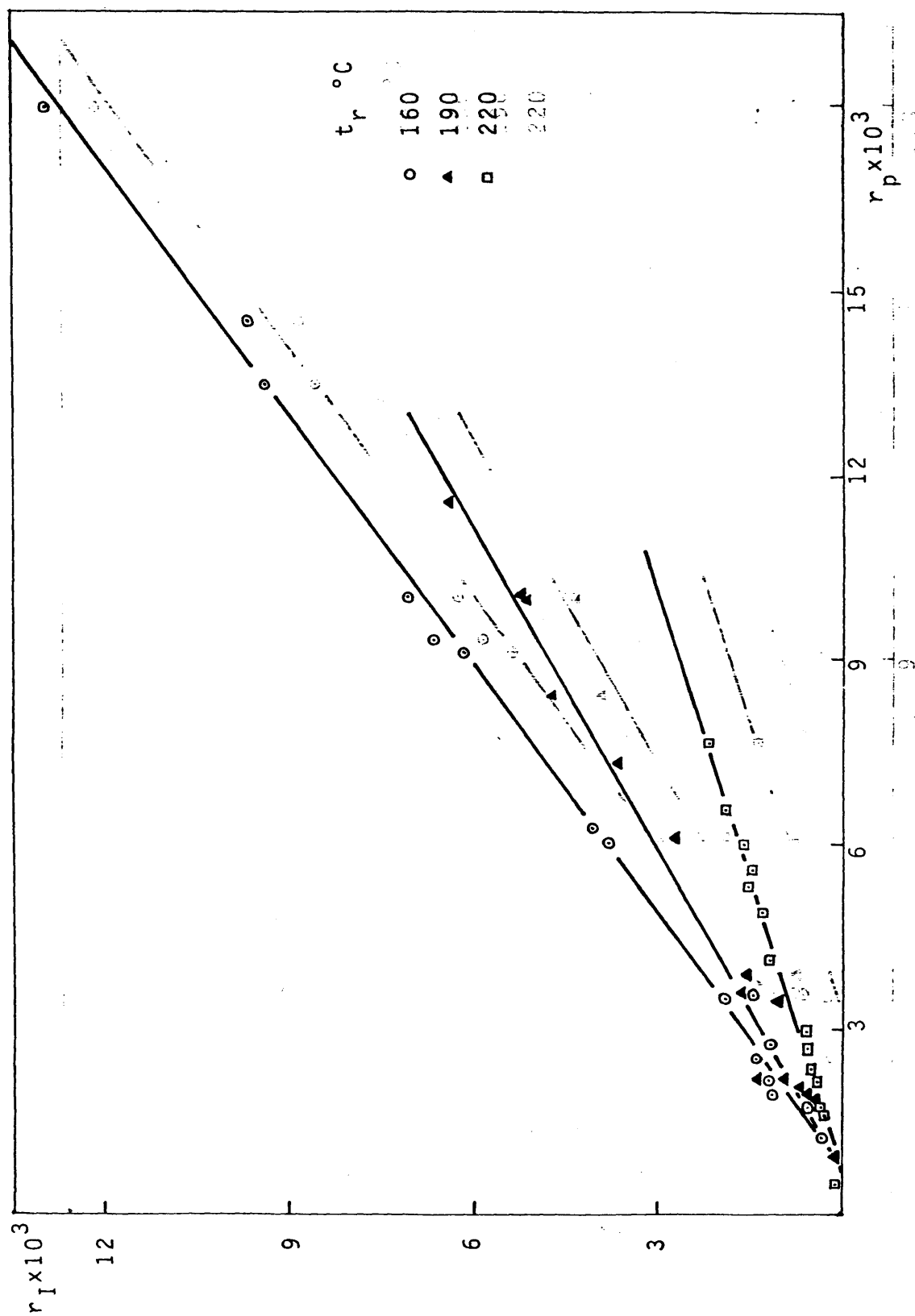


Figura 6.28 Velocidades netas de formación de cloruro de isopropilo frente a las de desaparición de propileno, para las tres temperaturas.

como era de presumir dada la grán rapidez con que el complejo intermedio formado por la reacción elemental 1, se descompone a ambos cloruros por las reacciones elementales 2 y 3.

Por ello, las velocidades de formación de cloruro de alilo y cloruro de isopropilo estarán representadas por ecuaciones análogas a la de desaparición de propileno.

Así, para la ecuación representativa de la velocidad de aparición de cloruro de alilo se tendrá:

$$r_A = \frac{k_2 \left( \frac{p_P p_C^2}{p_W} - \frac{1}{K_2} \frac{p_I}{p_C} \right)}{1 + \frac{p_C^2}{p_W}} \quad (6.7)$$

que expresada en forma lineal conduce a:

$$r_A \cdot \left( \frac{p_C}{p_I} + \frac{p_C^3}{p_I p_W} \right) = k_A \frac{p_P p_C^3}{p_W} - k_A' \quad (6.8)$$

Al representar el primer miembro de esta ecuación frente a la razón de presiones parciales del minuendo del segundo miembro, calculados a partir de los datos experimentales, todos los puntos se alinearon satisfactoriamente, tal como se muestra en las figuras 6.29, 6.30 y 6.31 para las tre temperaturas ensayadas.

Del mismo modo, para la aparición de cloruro de isopropilo se obtienen las ecuaciones:

$$r_I = \frac{k_3 \left( \frac{p_P p_C^2}{p_W} - \frac{1}{K_3} \frac{p_I}{p_C} \right)}{1 + \frac{p_C^2}{p_W}} \quad (6.9)$$

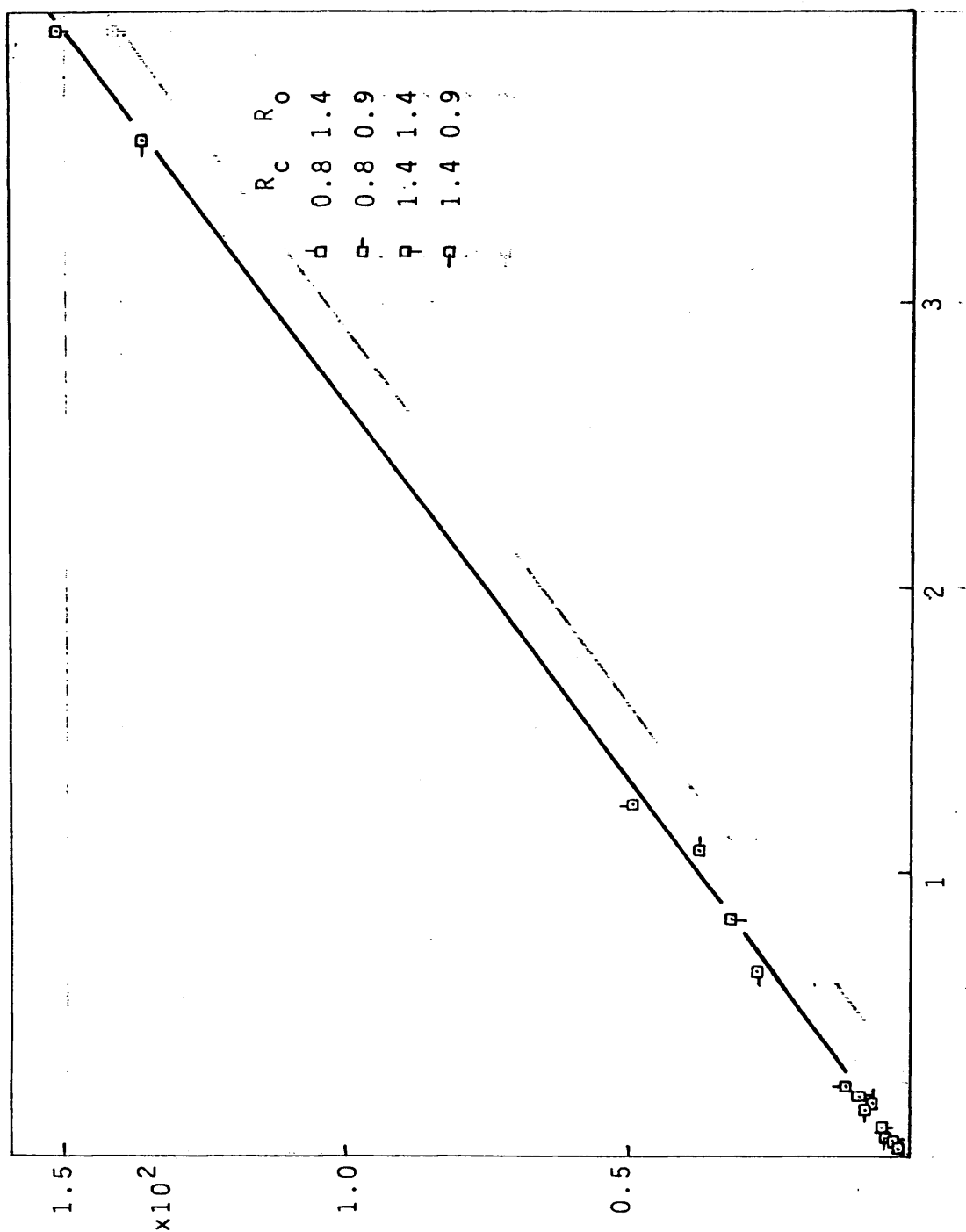


Figura 6.29 LINEARIZACION: velocidades netas de formación de cloruro de alilo,  $t_r = 160^\circ\text{C}$



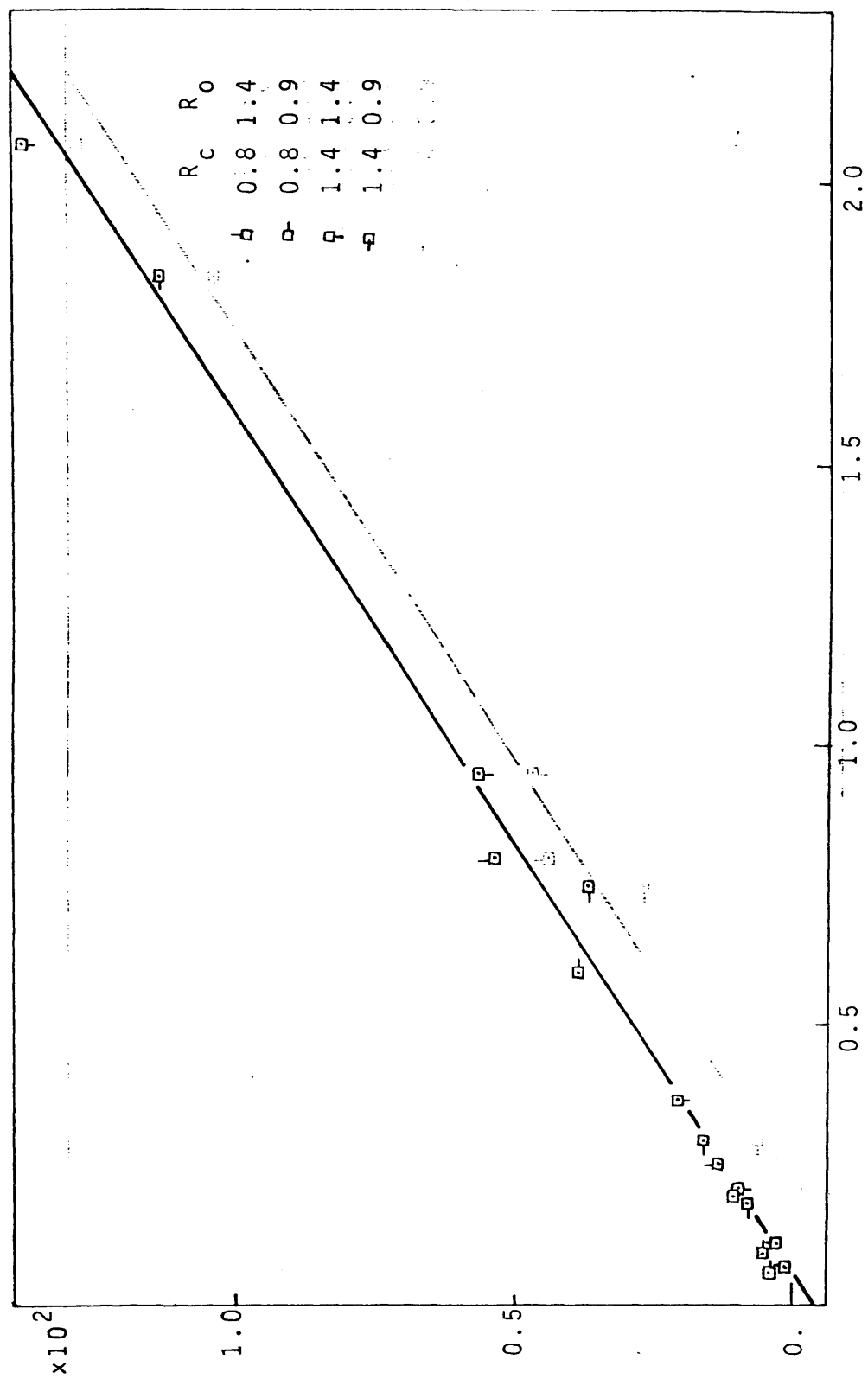


Figura 6.30 LINEARIZACION: velocidades netas de formación de cloruro de alilo,  $t_r = 190^\circ\text{C}$ .

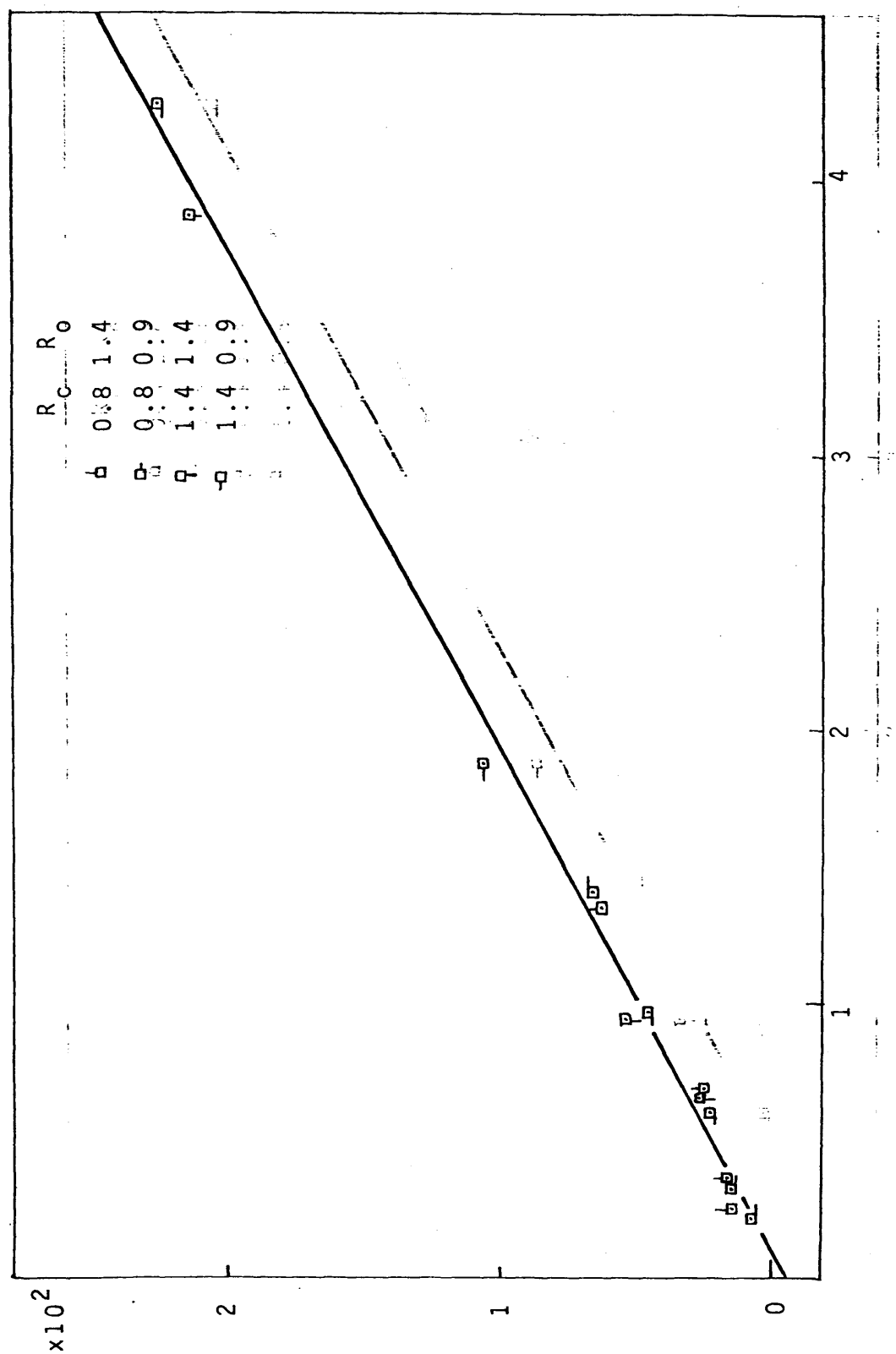


Figura 6.31 LINEARIZACION: velocidades netas de formación de cloruro de alilo,  $t_r = 220^\circ\text{C}$ .

y

$$r_I \cdot \left( \frac{P_C}{P_I} + \frac{P_C}{P_I P_W} \right) = -k_I' \frac{P_P P_C}{P_W} - k_I' \quad (6.10)$$

En las figuras 6.32, 6.33 y 6.34 se muestran las representaciones correspondientes a las tres temperaturas, en las que se aprecia el buen ajuste de los puntos a una línea recta.

En resumen:

- El propileno se consume por una única vía para formar un complejo intermedio, la etapa controlante de la velocidad global.
- El complejo intermedio conduce simultáneamente y con gran rapidez a cloruro de alilo y cloruro de isopropilo.
- En el rango de temperaturas investigado, el catalizador se encuentra fundamentalmente libre (forma no activa) u ocupado por cloruro de hidrógeno (forma activa) y ambas especies se encuentran en análoga concentración.

### c) Integración de las ecuaciones de velocidad obtenidas

Con objeto de comprobar la validez y utilidad de las tres ecuaciones diferenciales de velocidad deducidas, 6.4, 6.8 y 6.10, y llegar a los valores de sus constantes mejor ajustados a los datos experimentales, se integraron las mismas simultáneamente.

Dada la forma de las tres ecuaciones, se utilizó

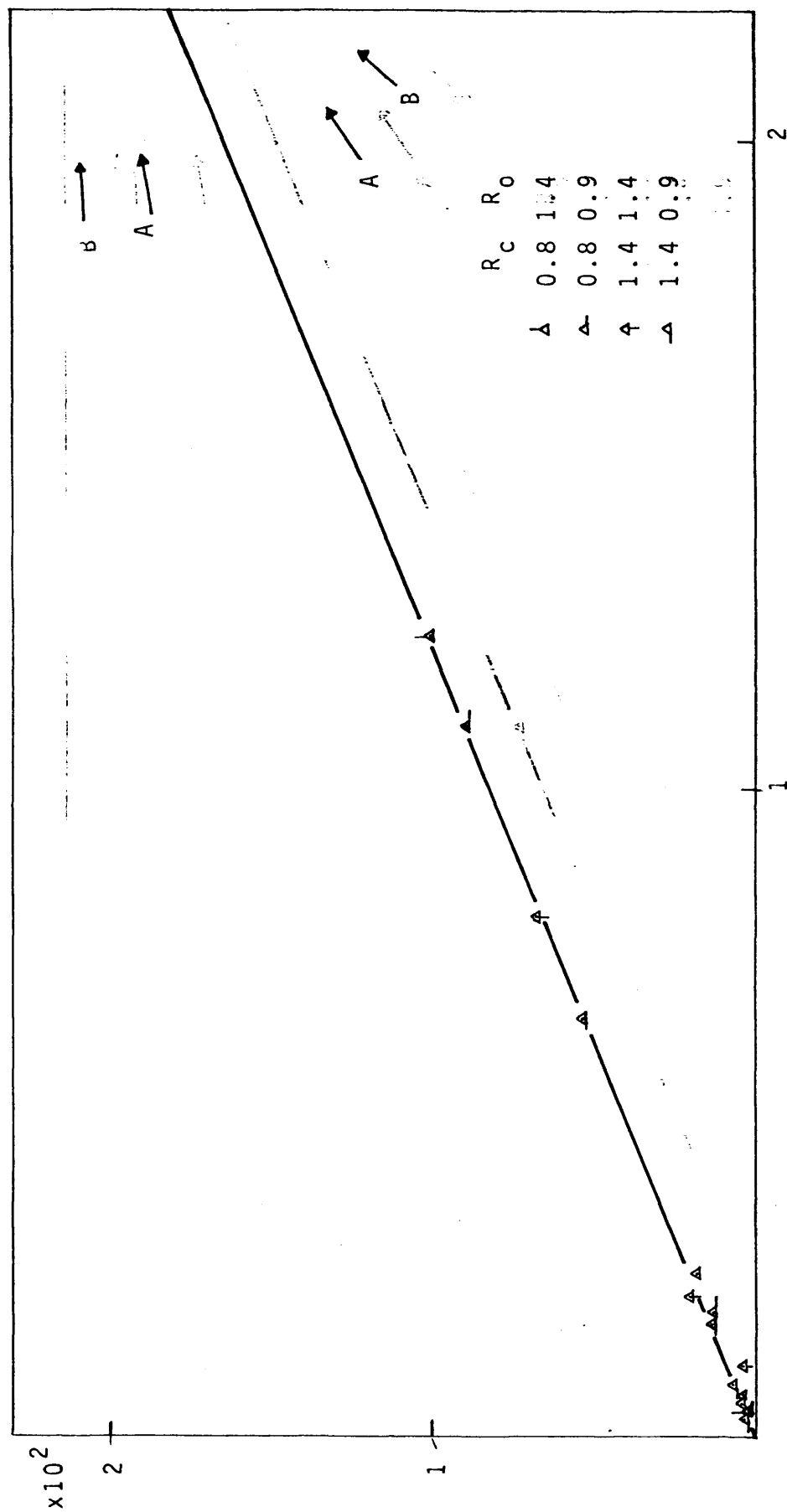


Figura 6.32 LINEARIZACION: velocidades netas de formación de cloruro de isopropilo,  $t_r = 160^\circ\text{C}$   
(los puntos A y B están fuera de escala)

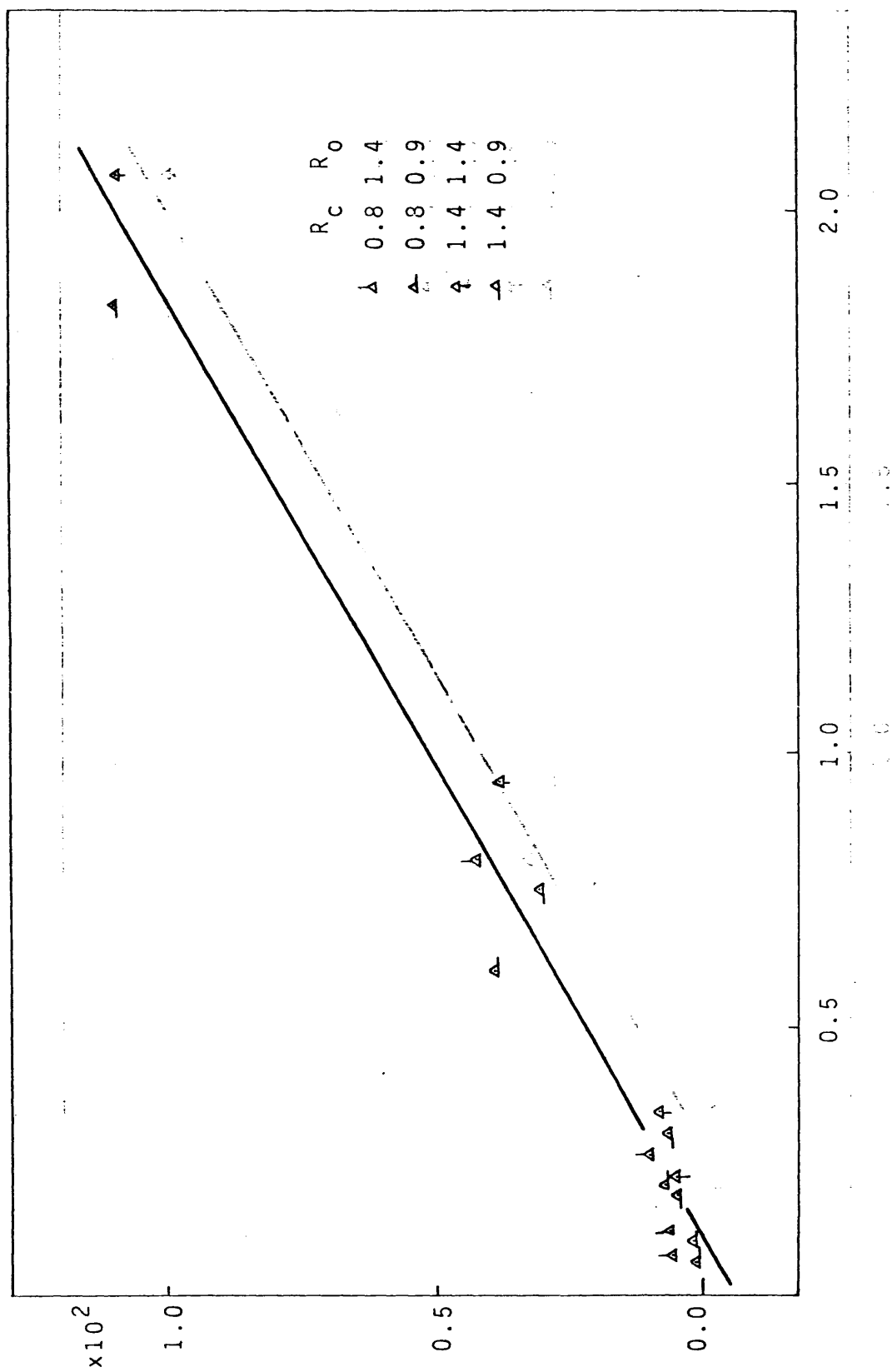


Figura 6.33 LINEARIZACION: velocidades netas de formación de cloruro de isopropilo,  $t_p = 190^\circ\text{C}$

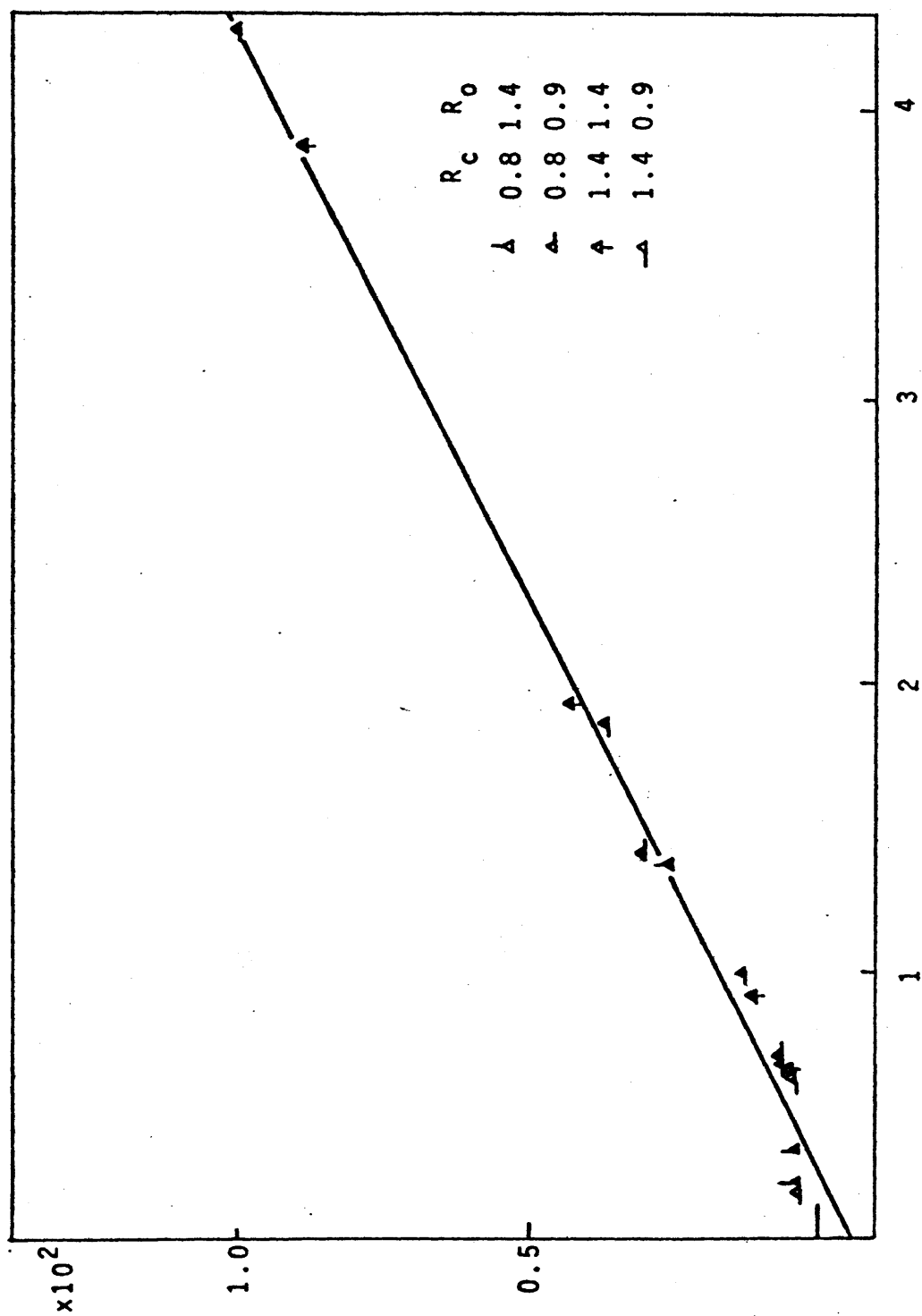


Figura 6.34 LINEARIZACION: velocidades netas de formación de cloruro de isopropilo,  $t_r=220^{\circ}\text{C}$

el método de integración numérica de Runge-Kutta de cuarto orden que se describe en el apéndice 9.5.2. Se llegó a los valores de las indicadas constantes que se resumen en la Tabla 6.1.

Con ellos, en las figuras 6.35, 6.36 y 6.37 se han representado los rendimientos calculados,  $n_{\text{calc}}$ , de cloruro de alilo, cloruro de isopropilo y propileno no reaccionado, respectivamente, frente a los correspondientes valores experimentales,  $n_{\text{exp}}$ , para todas las temperaturas y relaciones molares.

Puede observarse la excelente concordancia ya que la mayoría de los puntos quedan situados dentro de una zona de error de  $\pm 10$  por 100.

TABLA 6.1

Constantes de las ecuaciones de velocidades netas deducidas

Temp.	Propileno		Cl-alilo		Cl-isopropilo	
	$k_p$	$k'_p$	$k_A$	$k'_A$	$k_I$	$k'_I$
160	0.0135	0.00086	0.0045	0.0	0.0085	0.00075
190	0.0120	0.00120	0.0080	0.00003	0.0060	0.00100
220	0.0115	0.00250	0.0105	0.003	0.0032	0.0105

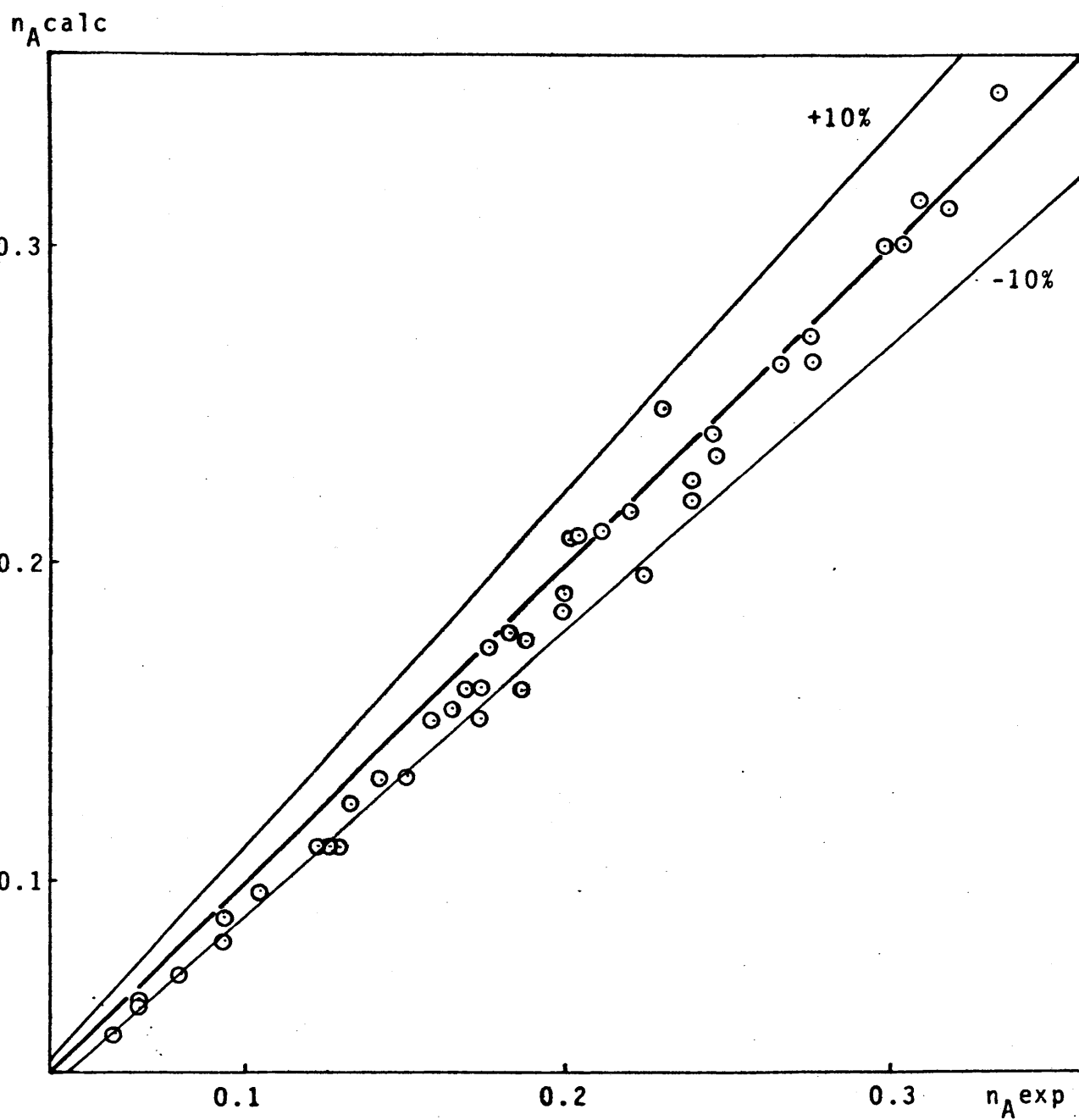


Figura 6.35 Rendimientos calculados de cloruro de alilo frente a rendimientos experimentales.



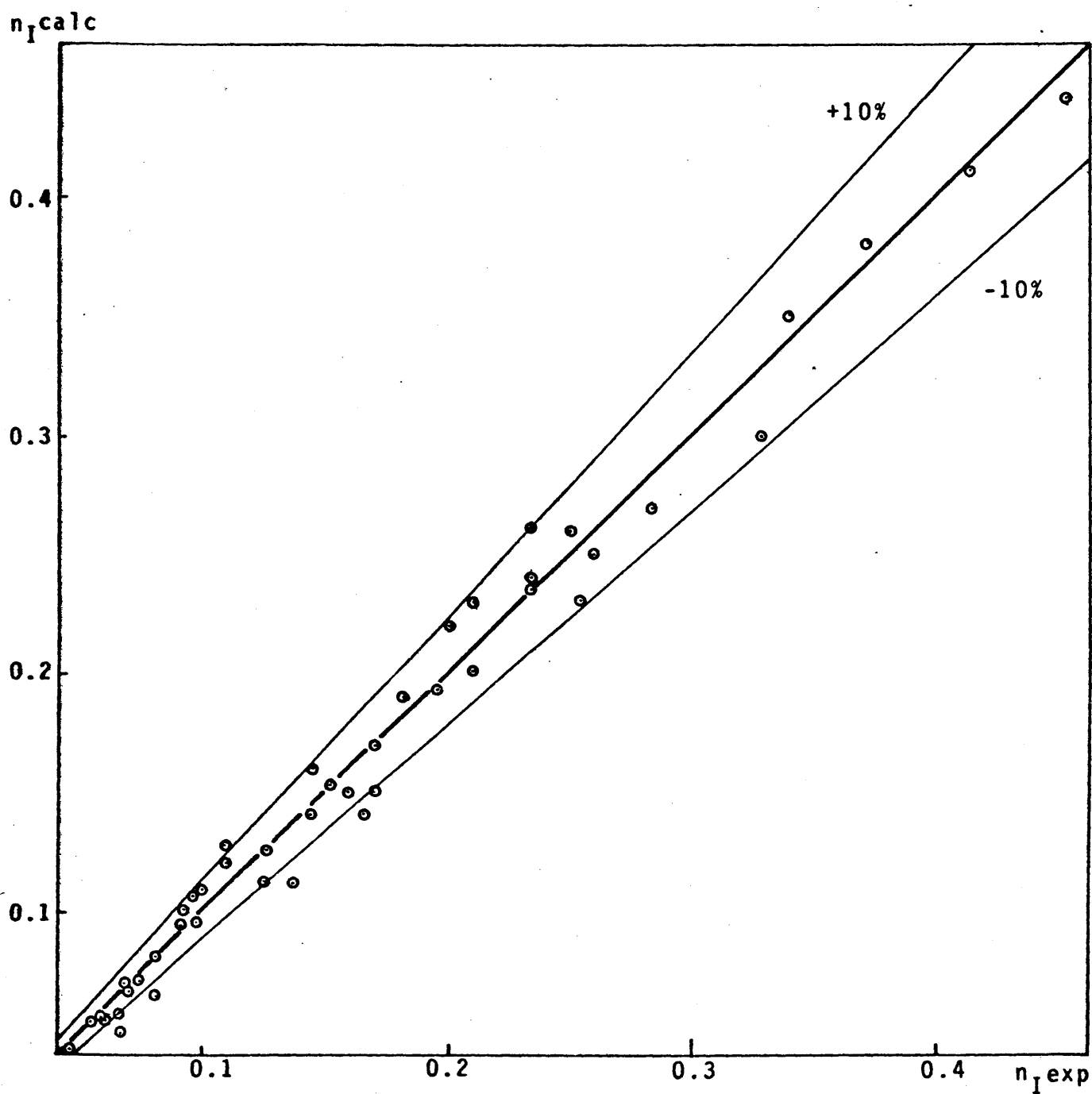


Figura 6.36 Rendimientos calculados de cloruro de isopropilo frente a rendimientos experimentales.

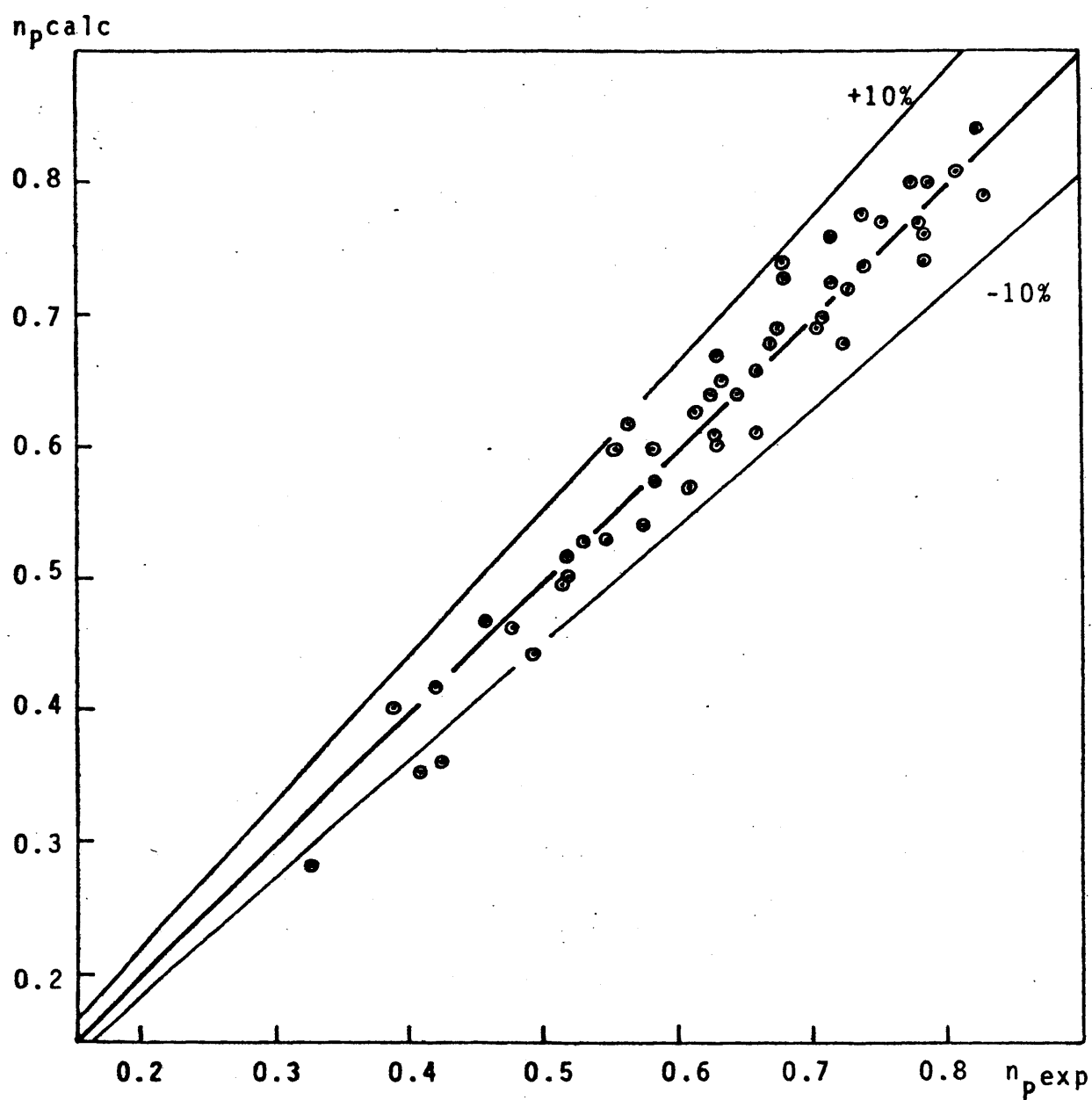


Figura 6.37 Rendimientos calculados de propileno no reaccionado frente a rendimientos experimentales.



## 7. CONCLUSIONES

De la presente investigación pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. Se ha preparado un catalizador para la obtención de cloruro de alilo por oxiclорación del propileno con la composición porcentual en peso:

Dióxido de telurio . . . . .	9.0
Pentóxido de vanadio . . . . .	3.5
Cloruro potásico . . . . .	4.5
Gel de sílice activada, 100-140 mallas ASTM	83.0

que ha resultado el mejor entre veintitrés ensayados habida cuenta de su estabilidad y el rendimiento y selectividad de cloruro de alilo alcanzables.

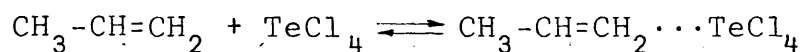
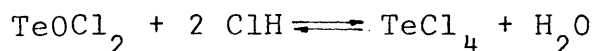
2. Se ha demostrado que es el dióxido de telurio el componente activo responsable de la oxiclорación selectiva de propileno a temperaturas relativamente reducidas del orden de 200°C.
3. Se ha demostrado asimismo que el pentóxido de vanadio es el componente que evita la descomposición térmica del propileno a carbón, mejorando la selectividad del proceso.



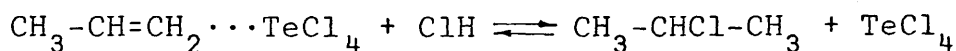
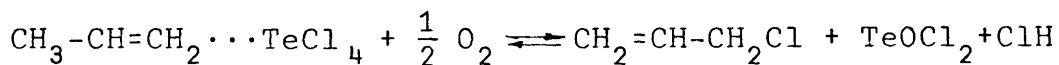
4. El catalizador preparado que a 220°C se desactiva progresivamente, disminuyendo el rendimiento de cloruro de alilo en un 40 por 100 al cabo de treinta horas, es posible reactivarlo totalmente por oxidación controlada a la temperatura de reacción durante un breve periodo de tiempo. Mediante la misma se elimina el carbón depositado sobre su superficie, causa de la desactivación.
5. A 220°C, con relaciones molares cloruro de hidrógeno-propileno y oxígeno-propileno de 1.4 y 0.9 respectivamente, para una razón M/F = 750, el catalizador preparado proporcionó el mayor rendimiento en cloruro de alilo: 33.4 por 100 con una selectividad del 75 por 100.

En análogas condiciones, pero a 190°C de temperatura, se alcanzaron quizá los mejores resultados: rendimiento del 30.5 por 100 y una selectividad superior al 90 por 100.

6. Se propone un mecanismo para el proceso consistente en tres reacciones elementales, la primera, lenta, de formación de un complejo intermedio:



y la segunda y tercera muy rápidas, que conducen respectivamente a cloruro de alilo y cloruro de isopropilo:



La etapa controlante de la primera reacción es la de fijación de propileno.

7. Las tres ecuaciones de velocidad de las reacciones elementales son de la forma general:

$$r = \frac{k \cdot \left( \frac{P_P P_C^3}{P_I P_W} \right) - k'}{\frac{P_C}{P_I} + \frac{P_C + P_C^3 + P_C^3}{P_I P_W P_G}}$$

8. Integrando el sistema constituido por las tres ecuaciones diferenciales de velocidad indicadas por el método de Runge-Kutta, se llegó a los valores de las constantes y a la reproducción de los rendimientos experimentales de cloruros de alilo e isopropilo y propileno no reaccionado con error inferior al 10-10 por 100.000.



## 8. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de nuestra experimentación se recomienda:

1. Proseguir el desarrollo del catalizador en dos líneas principales:
  - Búsqueda de nuevos posibles componentes activos del catalizador teniendo muy presente la actividad atribuida a los ensayados.
  - Optimización más rigurosa del catalizador eligiendo para ello una función objetivo que tenga en cuenta la importancia económica relativa de la estabilidad del catalizador, modo de regeneración del mismo, selectividad y rendimiento alcanzable.
2. Optimizar desde un punto de vista económico las distintas variables de operación.
3. Estudiar mejor la regeneración del catalizador y el mecanismo por el que tiene lugar, para llegar así a un mejor desarrollo del mismo.





## 9. APENDICES

### 9.1 Aparato: CALIBRADO DE DIAFRAGMAS MEDIDORES

El caudal de cada uno de los gases que se alimenta al reactor, se mide con la ayuda de diafrágm<sup>a</sup>s medidores preparados con capilares de vidrio de diámetro apropiado para que, con los caudales manejados, se obtengan lecturas adecuadas en el manómetro diferencial conectado a ambos lados del mismo.

Teniendo en cuenta las condiciones de operación, la ecuación teórica de un estrechamiento es:

$$m = C.S_2.Y_1 \sqrt{\frac{2.\alpha.g.\rho_2^2.\Delta h_m}{1 - \beta^4}} \quad (9-1)$$

que se reduce a:

$$F \sqrt{\frac{T_d.M}{P_d}} = K' \sqrt{\Delta h_m} \quad (9-2)$$

en la que F es el caudal molar y  $T_d$  y  $P_d$  la temperatura absoluta y presión después del diafragma.

De acuerdo con ella, al representar en papel doble logarítmico el primer miembro de la ecuación (9-2) frente a  $\Delta h$  obtendremos una recta de pendiente 0.5 y ordenada

en el origen  $\log K'$ .

Al desconocerse el valor de  $K'$  para el diafragma utilizado, es preciso realizar un calibrado experimental midiendo  $F$ ,  $\Delta h_m$ ,  $P_d$  y  $T_d$ .

La medida de  $F$  se realizó de modo variable según el gas:

- Propileno con un medidor de burbuja.
- Cloruro de hidrógeno: por disolución en agua y valoración ácido-base.
- Aire: medidor de burbuja.

Como líquido manométrico se utilizó agua en el diafragma de aire y aceite de silicona Rhodorsil 47-V-300 para los de propileno y cloruro de hidrógeno, dada su solubilidad en agua.

En la Tabla 9.1 se indican las ecuaciones de calibrado correspondientes a cada diafragma, que son de la forma:

$$F \sqrt{\frac{T_d \cdot M}{P_d}} = K' \sqrt{\Delta h_m} + A \quad (9-3)$$

obtenidas por ajuste por mínimos cuadrados de los resultados experimentales. Se observa que estas ecuaciones experimentales presentan una ordenada en el origen, aun cuando la ecuación teórica no la contiene.

TABLA 9.1

Calibrado de diafragmas

Gas	K'	A	
Propileno	0.209	-0.077	0.209
Cloruro de hidrógeno	0.189	-0.071	0.189
Aire	0.366	-0.139	

## 9.2 DETALLES DE PROCEDIMIENTO

### 9.2.1 Preparación de catalizadores

#### Acondicionamiento del soporte

En la mayor parte de los experimentos se utilizó gel de sílice como soporte; solo en algunos de ellos se empleó  $\gamma$ -alúmina.

La sílice utilizada fué suministrada por la firma C.E.C.A. y es un producto en forma granulada con un tamaño de 1 a 2 mm y de una pureza aceptable.

El producto comercial se tritura en primer lugar en un molino de bolas tamizándolo a continuación y separando las fracciones 50-80 mallas y 100-140 mallas de la norma A.S.T.M.

A continuación se somete cada una de estas fracciones a un lavado con ácido clorhídrico durante dos horas para eliminar los iones metálicos que suele contener como impurezas, principalmente hierro. Se lava con agua destilada hasta ausencia de cloruro y se seca a 110°C en estufa. La sílice queda así preparada para su activación, que se realiza inmediatamente antes de su uso. Consiste en someterla al suficiente tratamiento térmico en un horno mufla: se eleva la temperatura hasta 500°C a razón de 100°C/hr; se mantiene una hora a esta temperatura y se inicia el enfriamiento con la misma velocidad. Una vez fría se evita su contacto con la humedad ambiente.

El otro soporte utilizado en algunos experimentos,  $\gamma$ -alúmina suministrada por la firma Merck, solo se sometió a los procesos de tamizado y activación debido a su mayor pureza.

za. Esta última se llevó a cabo a 600°C durante 3-4 horas cuando se quería exaltar la superficie específica y a 1000°C durante 24 horas para reducirla.

### Impregnación del soporte

Una vez pesadas las cantidades adecuadas de soporte y de los distintos componentes del catalizador, se disuelven estos en agua y la disolución se introduce junto con el soporte en el matraz de un Rotavapor, evaporando completamente el disolvente a un vacío tal que la temperatura se mantenga por debajo de 50°C.

Cuando el producto está aparentemente seco, se eleva la temperatura del baño exterior a 150°C para eliminar completamente el agua.

Una vez preparado el catalizador, suele ser necesario un nuevo tamizado para eliminar algunos finos.

Las disoluciones acuosas de los distintos componentes se preparan del modo siguiente:

- El dióxido de teluro se disuelve en ácido clorhídrico concentrado.
- El metavanadato amónico se disuelve en agua con ayuda de una cierta cantidad de ácido oxálico que forma un complejo anaranjado con el catión  $\text{VO}_2^+$ ; al mezclar esta disolución con la de dióxido de teluro en clorhídrico concentrado tiene lugar la reducción del vanadio a ión vanadilo,  $\text{VO}^+$ , azulado, por lo que la mezcla final presenta un color verde oscuro. El ácido oxálico se elimina al descomponerse por efecto de la temperatura en el reactor.

- El cloruro potásico se disuelve directamente en agua.

Todos los demás componentes activos ensayados durante la selección del catalizador se disuelven en agua.

### 9.2.2 Condiciones de fluidización

Con objeto de determinar el caudal mínimo de fluidización se han realizado los oportunos experimentos (28).

Se midió la pérdida de carga producida en el lecho, con la ayuda de un manómetro diferencial de sílicona Rhodorsil, en función del caudal volumétrico de gas para 25 y 50 gr de catalizador.

Dado que la toma de presión se encontraba por debajo de la placa porosa que soporta al lecho catalítico, se midió la pérdida de presión debida a dicha placa en función del caudal.

Los resultados aparecen expuestos en la Tabla 9.2.

La sustracción de la pérdida de presión debida a la placa a la total, se obtiene la pérdida de presión debida al lecho. En la Figura 9.1 se han representado estos resultados.

El caudal mínimo de fluidización se puede cifrar en 11 ml/s (condiciones normales).

TABLA 9.2

Experimentos de fluidización

Pérdidas de carga en cm de sílica frente a caudal volumétrico de gas en condiciones normales (ml/s)

Solo placa		Total t(25 gr)		Total t(50 gr)	
$\Delta h$	F	$\Delta h$	F	$\Delta h$	F
4.1	1.425	6.1	1.781	6.0	1.450
7.2	2.445	10.0	2.825	10.4	2.492
10.0	3.442	14.2	4.072	17.8	4.288
11.5	3.983	22.0	6.639	23.4	5.950
16.0	5.381	27.5	8.361	34.4	3.428
18.1	6.625	33.9	10.845	41.6	11.909
22.8	8.681	39.2	12.751	46.0	13.840
26.7	10.252	46.0	15.450	54.3	16.750
29.0	11.270	56.0	19.302	60.7	18.799
37.6	13.041	63.1	21.001	66.7	21.751
40.7	15.030	72.0	25.183	74.0	24.352
51.6	19.919	79.9	27.403	81.3	29.949



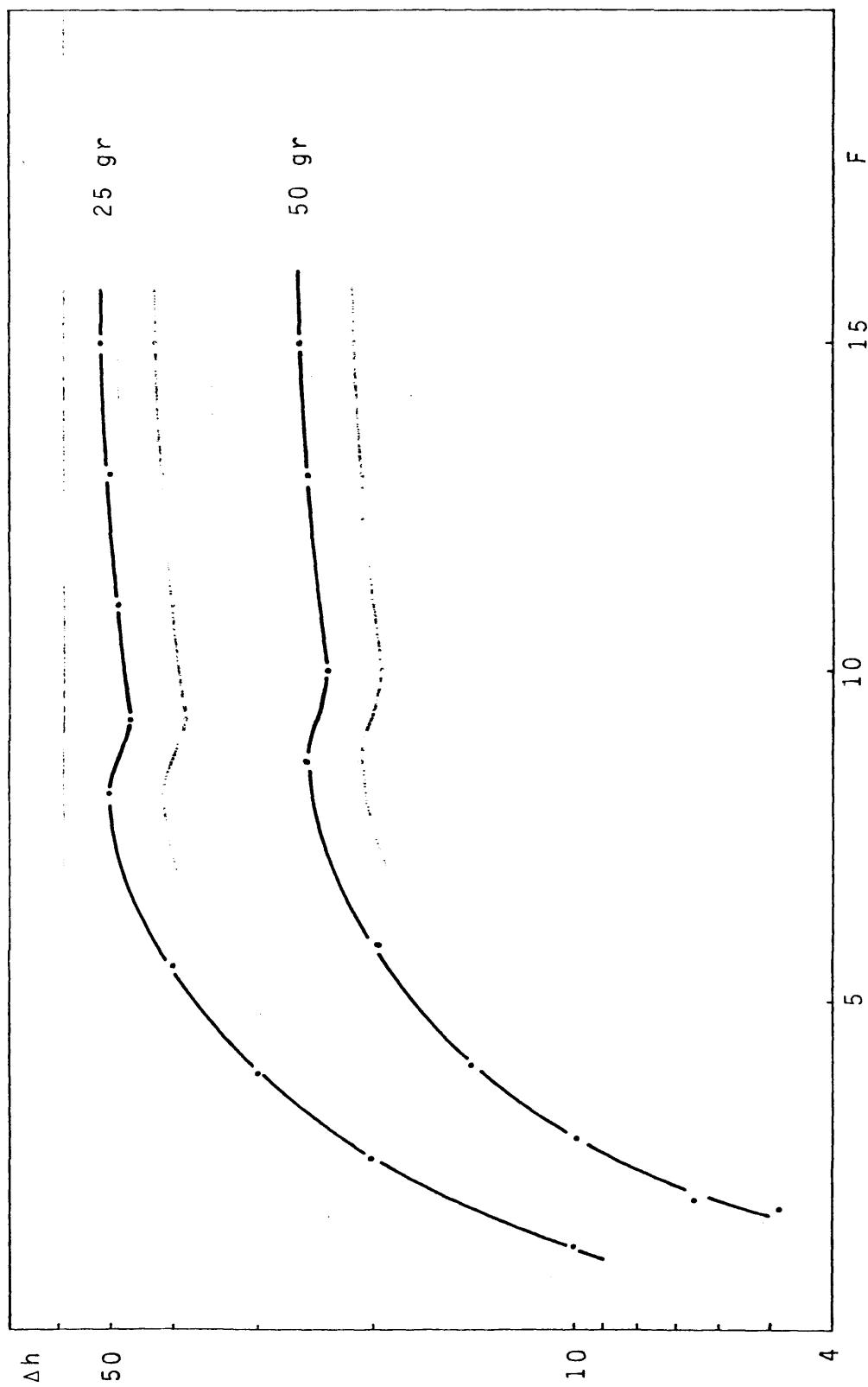


Figura 9.1 EXPERIMENTOS DE FLUIDIZACION, 25 y 50 gr de lecho.

### 9.3 METODOS DE ANALISIS

#### 9.3.1 Análisis de cloruro de hidrógeno no reaccionado

El cloruro de hidrógeno no reaccionado queda retenido en los burbujeadores con agua que se colocan a la salida del reactor.

Para proceder a su análisis cuantitativo se vierte el contenido de éstos en un matraz aforado de 250 ml que se enrasa con agua destilada.

Se toma una muestra del volumen adecuado y se valora con hidróxido sódico 1 N en un titrador automático Metrohm.

#### 9.3.2 Análisis de dióxido de carbono

El dióxido de carbono se retiene en dos burbujeadores que contienen 50 ml de hidróxido sódico 2 N situados a continuación de los utilizados para absorber el cloruro de hidrógeno. De esta forma los gases se encuentran libres de este compuesto que podría combinarse con el álcali.

Después de cierto tiempo de burbujeo, se pasa el contenido de estos dos burbujeadores a un matraz aforado de 100 ml. Se pipetea 10 ml y se valoran frente a ácido clorhídrico 1 N en el titrador antes mencionado.

En la curva de valoración aparecen dos puntos de equivalencia: uno, el primero, debido a la neutralización del hidróxido libre y a la conversión de carbonato a bicarbonato y el segundo debido al paso de este último a ácido carbónico. La diferencia de volumen de ácido clorhídrico gastado entre los dos puntos de equivalencia proporciona el

contenido de dióxido de carbono.

### 9.3.3 Análisis de propileno, cloruro de isopropilo y cloruro de alilo

El análisis de estos tres compuestos orgánicos se realizó por cromatografía de gases de muestras obtenidas en continuo del gas efluente del tren de burbujeadores. Ya se ha descrito en el Apartado 3 el dispositivo de toma de muestra que permite preparar ésta a una presión y temperatura fijas y conocidas. Este punto es de especial importancia en este tipo de análisis puesto que, al no poder introducirse un patrón interno, la bondad de los resultados depende en buena medida de la reproductividad de la muestra. Otros factores que deben controlarse cuidadosamente para minimizar los errores son:

- Temperatura del horno
- Temperaturas de la válvula de gases y detector
- Caudales de aire e hidrógeno al detector
- Caudal de gas portador

Este último punto es de especial importancia; para tener un caudal estable de nitrógeno, gas portador, fué necesaria una medida precisa de la presión de este gas a la entrada del cromatógrafo. Los manómetros metálicos de los manorreductores resultaron imprecisos por lo que se instalaron dos manómetros diferenciales de doble rama con mercurio, con una de ellas abierta a la atmósfera, para la medida de la presión de nitrógeno e hidrógeno. Además de este dispositivo, el cromatógrafo dispone de una válvula reguladora-controladora del caudal de gas portador.

## Realización de calibrados

Después de una serie de pruebas previas se eligieron las siguientes condiciones de análisis:

- Cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo 5720 A
- Columna de acero inoxidable de 1/8" de diámetro y dos metros de longitud, con un relleno de silicona UCW-982 como fase estacionaria al 10 por 100 sobre Cromosorb G lavado ab ácido y dimetilsilanizado con una granulometría de 80-100 mallas
- Detéctor de ionización de llama
- Gas portador: Nitrógeno
- Caudal de gas portador en las condiciones de análisis: 20 ml/min
- Caudal de Hidrógeno: 20 ml/min
- Caudal de Aire: 250 ml/min
- Presión de Nitrógeno a la entrada: 1000 mm Hg
- Presión de Hidrógeno a la entrada: 760 mm Hg
- Presión de Aire a la entrada: 2.1 kg/cm<sup>2</sup>
- Temperatura del horno: 60°C
- Temperatura de la válvula de gases: 150°C
- Temperatura del detector: 150°C
- Volumen real de la válvula de gases: 0.1 ml

En estas condiciones los tiempos de retención para cada compuesto son:

- |                          |      |
|--------------------------|------|
| - Propileno:             | 46'' |
| - Cloruro de isopropilo: | 82'' |
| - Cloruro de alilo:      | 95'' |

Con el aparato completamente estabilizado, se procedió al calibrado para cada uno de los compuestos, de la forma siguiente:

i) *Propileno*: se prepararon distintas mezclas con aire de tal forma que se cubriera el intervalo de fracciones molares deseado, a partir de corrientes de ambos gases de presión, temperatura y caudal conocidos. La corriente resultante se dirige al dispositivo de preparación de muestras, donde se escinde en dos partes; una de ellas, con presión, flujo y temperatura conocidos, se hace circular por la válvula de gases del cromatógrafo uniéndose posteriormente a la segunda a fin de medir el caudal total.

Las respuestas se midieron por la altura de los picos obtenidos y se representaron frente al producto de la fracción molar del propileno en la mezcla por la presión media de las de entrada y salida de la válvula de gases ( $\bar{P}$ ). No se incluye la temperatura ya que ésta puede considerarse prácticamente constante en la válvula de gases. De esta forma, para un volumen fijo de dicha válvula, el producto ( $y.\bar{P}$ ) es directamente proporcional al número de moles de propileno contenidos.

En la Figura 9.2 se representa la curva de calibrado correspondiente al propileno. Los valores obtenidos se ajustan a una recta de ecuación:

$$y.\bar{P} = 0.0400 R \quad (9.4)$$

siendo R la altura del pico en milímetros referida a la atenuación 1000:1, para valores de R menores que 400. Para respuestas superiores a este valor se obtiene una curva de pendiente progresivamente creciente debido a alcanzarse la zona de respuesta no lineal del detector.

ii) *Cloruros de isopropilo y alilo*: se opera de una forma análoga pero en este caso las corrientes gaseosas mezcla de aire y compuesto orgánico, de fracción molar conocida, se preparan haciendo burbujear una parte del aire a través del

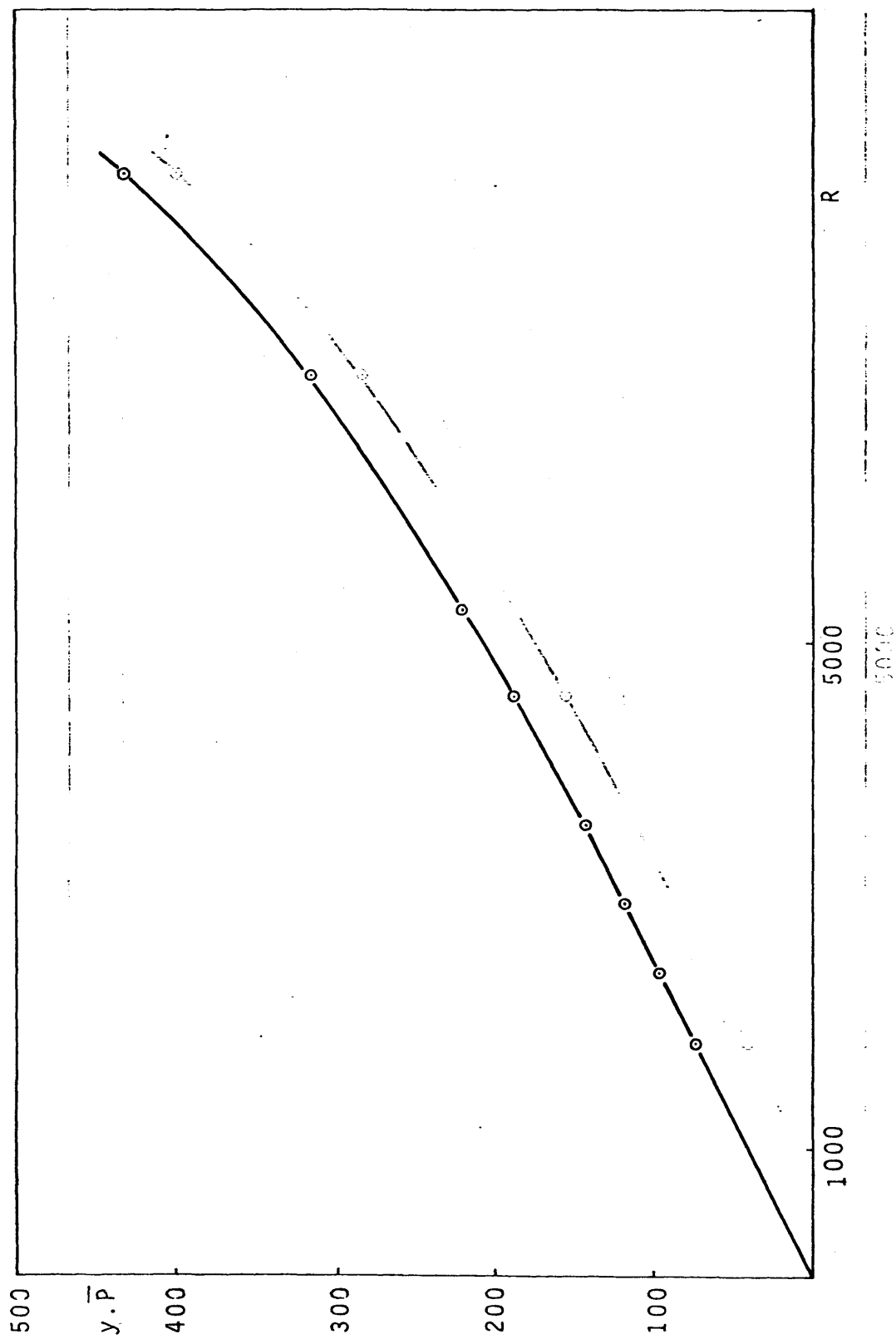


Figura 9.2. CALIBRADO CROMATOGRAFICO DEL PROPILENO.

correspondiente compuesto líquido, que se encuentra en un burbujeador sumergido en un baño termostático de hielo-agua. La mezcla de aire y componente que abandona el burbujeador se encuentra prácticamente saturada a la temperatura del baño. Diluyendo con cantidades variables y conocidas de aire se obtienen mezclas de distintas fracciones molares dentro del intervalo deseado.

La cantidad de líquido vaporizado se calcula por diferencia de peso del burbujeador durante el experimento.

En la Figura 9.3 se representan las líneas de calibrado para el cloruro de isopropilo y alilo. Para todo el intervalo de calibrado se ajustan a las rectas:

$$\text{Cloruro de isopropilo} \quad y \cdot \bar{P}_2 = 0.0938 R \quad (9.5)$$

$$\text{Cloruro de alilo} \quad y \cdot \bar{P}_2 = 0.1106 R \quad (9.6)$$

Estos calibrados se realizaron tres veces a lo largo de la experimentación, para comprobar su constancia.

#### 9.3.4 Análisis de dióxido de teluro contenido en el catalizador

Se pesa una muestra de catalizador, se la sitúa en un filtro de vidrio sinterizado y se pasa ácido clorhídrico concentrado a su través para la disolución del dióxido. Se diluye el filtrado al doble de su volumen con agua a ebullición y se le agrega un ligero exceso de solución diluida de amoníaco. A continuación se acidifica con ácido acético y se deja enfriar el precipitado de dióxido de teluro cristalino. Se filtra el precipitado en una placa porosa previamente tarada, se lava con agua caliente y se seca a 105°C hasta constancia de peso. Se pesa dióxido de teluro.

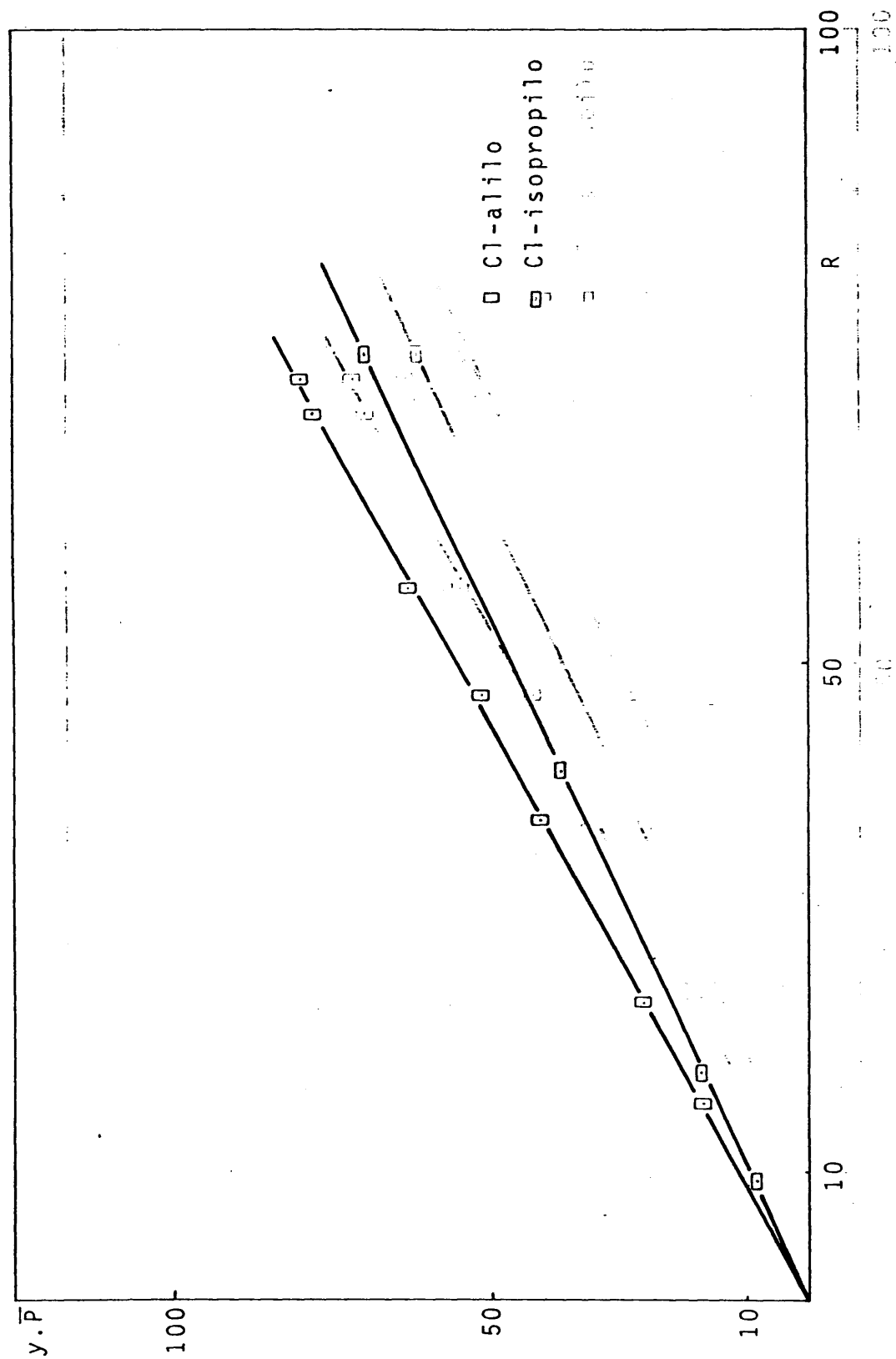


Figura 9.3 CALIBRADOS CROMATOGRÁFICOS DE CLORO DE ALILO E ISOPROPILO.



## 9.4 METODOS DE CALCULO

### 9.4.1 Cálculos de un experimento

Como ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento 332.

Las condiciones deseadas son:

$$t_r = 220^{\circ}\text{C}$$

$$M/F = 250^{\circ}\text{C}$$

$$R_c = 1.40$$

$$R_o = 1.40$$

Se colocan en el reactor 50.0 gramos de catalizador. El caudal de propileno a alimentar, viene condicionado por este dato y la razón M/F:

$$F_p = \frac{M}{M/F} = \frac{50}{250} = 0.200 \text{ mmoles/sg}$$

De  $R_c$  se deduce el caudal de cloruro de hidrógeno para un determinado caudal de propileno:

$$F_c = F_p \cdot R_c = (0.200) \cdot (1.40) = 0.280 \text{ mmoles/sg}$$

De la misma forma, el caudal de oxígeno como átomo-gramo se deduce de  $R_o$ :

$$F_o = F_p \cdot R_o = (0.200) \cdot (1.40) = 0.280 \text{ miliátomos-gr/sg}$$

Este caudal se convierte en caudal de aire equivalente:

$$F_o = \frac{(0.280)}{(2) \cdot (0.21)} = 0.667 \text{ mmoles/sg (de aire)}$$

Para unas condiciones estimadas de la salida de los diafrágramas de 760 mm Hg de presión ( $P_d$ ) y 293°K de temperatura ( $T_d$ ):

$$F_d \cdot \sqrt{\frac{T_d \cdot M_P}{P_d}} = 0.200 \cdot \sqrt{\frac{(293) \cdot (42)}{(760)}} = 0.805$$

$$F_c \cdot \sqrt{\frac{T_d \cdot M_c}{P_d}} = 0.280 \cdot \sqrt{\frac{(293) \cdot (36.5)}{(760)}} = 1.050$$

$$F_o \cdot \sqrt{\frac{T_d \cdot M_o}{P_d}} = 0.667 \cdot \sqrt{\frac{(293) \cdot (28.19)}{(760)}} = 2.226$$

Haciendo uso de las ecuaciones de calibrado de los diafrágramas del Apéndice 9.1 (Tabla 9.1) se deducen las siguientes caídas de presión en los diafrágramas:

Para propileno:  $\Delta h_m = 17.8$  cm de agua  
 Para cloruro de hidrógeno:  $\Delta h_m = 35.5$  cm de agua  
 Para aire:  $\Delta h_m = 41.7$  cm de agua

Una vez calculados los caudales de operación, se comprueba que el caudal volumétrico total es, en las condiciones de reacción, superior al mínimo de fluidización.

Caudal molar total:  $0.200 + 0.280 + 0.667 = 1.147$  mmoles/sg

Caudal volumétrico en las condiciones de reacción:

$$Q = \frac{F \cdot R \cdot T}{P} = \frac{(1.147) \cdot (62.32) \cdot (220 + 273)}{(760)} = 46.4 \text{ ml/sg}$$

Este valor es cuatro veces superior al caudal mínimo de fluidización (Apéndice 9.1.2).

### i) Resultados experimentales

- Temperatura de reacción  $t_r = 220^\circ\text{C}$
- Masa de catalizador  $M = 50.00 \text{ gr}$

Diafragmas:

	Propileno	Cl-hidrógeno	Aire
- Temperatura $T_d$	294.0	295.3	293.4
- Presión $P_d$	777.0	779.6	778.8
- Caída de presión $\Delta h_m$	17.8	35.5	41.7
- Presión atmosférica,	712.6 mm Hg		
- Sobrepresión respecto a la atmosférica en la base del reactor,	57.9 mm Hg		

Condiciones de análisis:

- Tiempo para desplazar 500 ml en el medidor de burbuja, 23.3 segundos
- Temperatura de los gases en el medidor de burbuja,  $T_m = 290.5^\circ\text{K}$
- Presión media en la válvula de gases,  $\bar{P} = 719.2 \text{ mm Hg}$

Resultados del análisis cromatográfico:

	Propileno	Cl-isopropilo	Cl-alilo
- Altura de pico, mm	60.5	47.0	102.5
- Atenuación	100:512	100:32	100:32
- Respuesta, R	3097.6	105.4	328.0
- $y.\bar{P}$ (calibrado)	123.9	14.11	36.3

### ii) Cálculo de los caudales

De los valores anteriormente expuestos de  $F \sqrt{\frac{T_d \cdot M}{P_d}}$  para cada diafragma y teniendo los valores experimentales de presión y temperatura ( $P_d$  y  $T_d$ ) en cada uno de ellos se deducen los caudales molares:

Propileno:

$$F_P = \frac{(0.805)}{\sqrt{\frac{(294.0) \cdot (42)}{(777.0)}}} = 0.202 \text{ mmoles/sg}$$

Cloruro de hidrógeno:

$$F_C = \frac{(1.050)}{\sqrt{\frac{(295.3) \cdot (36.5)}{(779.6)}}} = 0.284 \text{ mmoles/sg}$$

Aire:

$$F_O = \frac{(2.226)}{\sqrt{\frac{(293.8) \cdot (28.9)}{(778.8)}}} = 0.675 \text{ mmoles/sg}$$

El caudal molar total de gases de salida (menos cloruro de hidrógeno) se calcula a partir de la medida de caudal volumétrico realizada en el medidor de burbuja teniendo en cuenta la temperatura ( $T_m$ ) y presión (atmosférica) en éste:

$$F_t = \frac{(500) \cdot (712.6)}{(23.3) \cdot (62.32) \cdot (290.5)} = 0.831 \text{ mmoles/sg}$$

La razón M/F será por tanto:

$$M/F = \frac{(50.0)}{(0.202)} = 247.5 \frac{\text{gramos}}{\text{mmoles/sg}}$$

y las relaciones molares:

$$R_C = \frac{(0.284)}{(0.202)} = 1.406 \text{ moles de cloruro de hidrógeno por mol de propileno}$$

$$R_O = \frac{(0.675) \cdot (0.21) \cdot (2)}{(0.202)} = 1.402 \text{ átomos gramo de oxígeno por mol de propileno}$$

### iii) Cálculo de los rendimientos

La fracción molar de cada compuesto en los gases

de salida, se calcula de la forma siguiente:

Propileno:

$$y_P = \frac{(y_P \cdot \bar{P})}{\bar{P}} = 0.1723$$

Cloruro de isopropilo:

$$y_I = \frac{(y_I \cdot \bar{P})}{\bar{P}} = 0.0196$$

Cloruro de alilo:

$$y_A = \frac{(y_A \cdot \bar{P})}{\bar{P}} = 0.0505$$

El caudal molar correspondiente es el producto de la fracción molar por el caudal molar total  $F_t$ .

El rendimiento se calcula refiriendo cada caudal molar al caudal molar de propileno en la corriente alimento:

$$n_P = y_P \cdot \frac{F_t}{F_P} = 0.709 \text{ moles de propileno sin reaccionar por mol de propileno alimentado}$$

$$n_I = y_I \cdot \frac{F_t}{F_P} = 0.081 \text{ moles de cloruro de isopropilo formado por mol de propileno alimentado}$$

$$n_A = y_A \cdot \frac{F_t}{F_P} = 0.208 \text{ moles de cloruro de alilo formado por mol de propileno alimentado}$$

$$n_P + n_I + n_A = 0.998$$

Estos rendimientos suponen una conversión y selectividad que se calculan de la forma siguiente:

Conversión:

$$1 - 0.709 = 0.291 \text{ moles de propileno transformados por mol de propileno alimentado}$$

Selectividad:

$$\frac{(0.081) + (0.208)}{(0.291)} = 0.993 \text{ moles de propileno trans-} \\ \text{formados en productos por mol de propileno transformado}$$

#### 9.4.2 Cálculo de las presiones parciales en el reactor

Por tratarse de un reactor integral, se supondrá que la presión de un componente en el lecho es igual a la presión existente a la salida del reactor para una razón M/F determinada.

Se tomará como base de cálculo un mol de propileno no alimentado. Cuando se produce la reacción y teniendo en cuenta la estequiometría de la misma, se tendrá:

Moles de propileno	$n_P$
Moles de cloruro de isopropilo	$n_I$
Moles de cloruro de alilo	$n_A$
Moles de agua	$n_A$
Moles de cloruro de hidrógeno	$R_C - n_A - n_I$
Moles de oxígeno	$(R_O - n_A)/2$
Moles de nitrógeno	$(R_O \cdot \frac{0.79}{0.21})/2$

El número total de moles por mol de propileno alimentado será la suma de todos ellos:

$$n_t = n_P + \frac{n_A}{2} + R_C + \frac{R_O}{0.42}$$

Aplicando la ley de Dalton a las condiciones de cada experimento (rendimientos, relaciones molares, presión a la salida del reactor) se deduce la presión parcial de cada compuesto en la corriente que abandona el lecho:

$$P_i = \frac{n_i}{n_t} P_T = \frac{n_i}{n_p + n_A/2 + R_c + R_o/0.42} P_T \quad (9.7)$$

El cálculo sistemático de las presiones parciales de los experimentos cinéticos se realizó con la ayuda de un ordenador.

#### 9.4.3 Cálculo de las velocidades netas de aparición y desaparición de productos y reaccionantes

La velocidad neta de aparición ó desaparición de un compuesto i viene dada, en función del rendimiento, por:

$$r_i = \frac{dn_i}{d(M/F)} \quad (9.8)$$

Para determinar las velocidades  $r_i$  caben dos métodos: la medida directa de la tangente a la curva correspondiente, o el ajuste de los puntos experimentales a una función matemática susceptible de ser derivada analíticamente.

A tal fin se probó el ajuste de los datos a funciones del tipo de las que se relacionan:

- a)  $y = ax + bx^2$
- b)  $y = ax + bx^2 + cx^3$
- c)  $y = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4$
- d)  $y = a + \frac{bx}{1+x} + c \cdot \ln(1+x)$
- e)  $y = \frac{a + bx}{1 + cx}$

Los tres primeros se ajustaron por un método de mínimos cuadrados con auxilio de un ordenador IBM 360, no obteniéndose resultados satisfactorios; el polinomio de se

gundo grado se alejó mucho de los puntos experimentales; los de tercero y cuarto grado se ajustaban mejor a los datos pero presentaban máximos y mínimos intermedios, por lo que se desecharon ya que era imposible obtener pendientes correctas.

Las funciones d) y e) se ajustaron por un método de diferencia finitas (29) con la condición de que al sumarse las desviaciones de dos puntos consecutivos se anularan.

El ajuste logrado con el tipo d) fué bueno para las curvas de propileno, cloruro de isopropilo y cloruro de alilo; especialmente para el segundo de ellos.

Por el contrario, con la función de tipo e) los mejores resultados se obtuvieron para las curvas de desaparición de propileno.

Los valores de las pendientes obtenidos por derivación analítica eran, sin embargo, poco consistentes en el sentido de presentarse una gran diferencia entre el valor de la velocidad de desaparición de propileno y la suma de las velocidades de aparición de los productos, aun en puntos de elevada selectividad.

Ya que no se obtuvieron buenos resultados por este método y dado que las curvas de distribución de productos presentaban una buena aleneación de los puntos experimentales y formas muy suaves, se optó por la medida directa de las pendientes en todas las curvas. Para ello se utilizó un derivímetro A. Ott de reflexión que daba el ángulo de la pendiente con un error menor de dos décimas de grado.



## 9.5 ESTUDIO CINETICO

### 9.5.1 Deducción de las ecuaciones de velocidad

A tal fin se utilizará la siguiente nomenclatura:

- b representa una constante de equilibrio de adsorción
- $K_s$  representa una constante de reacción superficial
- K representa una constante de equilibrio de la reacción global correspondiente
- k representa la constante de velocidad de la reacción directa
- $k'$  representa la constante de velocidad de la reacción inversa
- $c_x$  representa la concentración de componente X adsorbido
- $c_l$  representa la concentración de centros activos libres
- L representa la concentración total de centros activos

A continuación se deducen, a título ilustrativo, las ecuaciones de velocidad para el mecanismo 1 cuando controla cada una de las cinco etapas químicas de la reacción elemental 1.

*i) Control de la adsorción de cloruro de hidrógeno  
(hipótesis 11 a)*



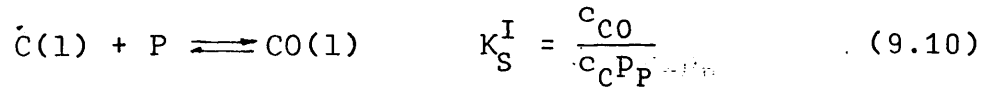
velocidad neta de esta etapa:

$$r = k \cdot p_c c_l - k' c_c \quad (9.9)$$

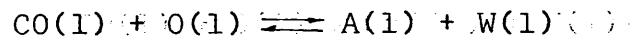
Etapas de equilibrio:

- Reacción superficial:

Paso I:

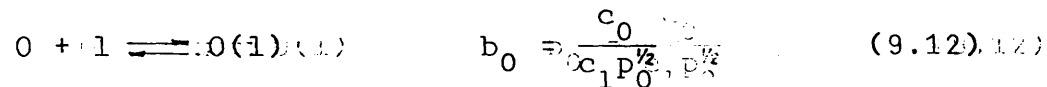


Paso II:

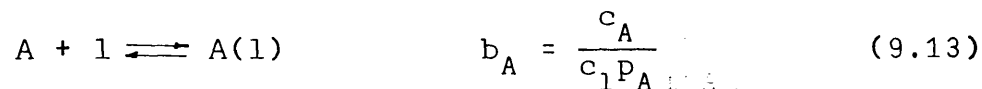


$$K_S^{II} = \frac{c_A c_W}{c_{CO} c_O} \quad (9.11)$$

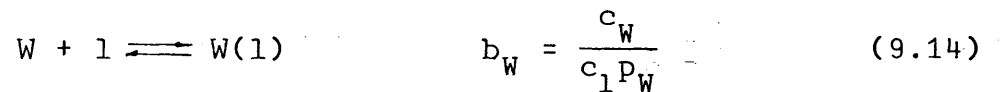
- Adsorción de O:



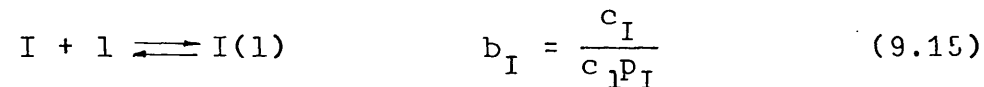
- Desorción de A:



- Desorción de W:



- Desorción de I (suponiendo que se adsorbe en la reacción elemental 2):



Por otra parte:

$$L = c_l + c_C + c_O + c_{CO} + c_A + c_W + c_I \quad (9.16)$$

De la ecuación 9.11 se puede deducir la concentración de complejo intermedio adsorbido:

$$c_{CO} = \frac{c_A c_W}{K_S^{II} c_O} \quad (9.17)$$

Ecuación que con ayuda de 9.12, 9.13 y 9.14 se transforma en:

$$c_{CO} = c_1 \frac{b_A b_W}{K_S^{II} b_O} \cdot \frac{P_A P_W}{P_O^{1/2}} \quad (9.18)$$

De la ecuación 9.10 se puede deducir:

$$c_C = \frac{c_{CO}}{K_S^I P_P} \quad (9.19)$$

Sustituyendo el valor de  $c_{CO}$  de 9.18 en ésta:

$$c_C = c_1 \frac{b_A b_W}{K_S^I K_S^{II} b_O} \cdot \frac{P_A P_W}{P_P P_O^{1/2}} \quad (9.20)$$

Por otra parte, la constante de equilibrio de la reacción global, en términos de presiones parciales de equilibrio es:

$$K = \frac{P_A P_W}{P_C P_O^{1/2} P_P} \quad (9.21)$$

y se puede demostrar fácilmente que:

$$K = \frac{K_S^I K_S^{II} b_C b_O}{b_W b_A} \quad (9.22)$$

Teniendo en cuenta esta última, la ecuación 9.20 se puede reducir a:

$$c_C = c_1 \frac{b_C}{K} \frac{P_A P_W}{P_P P_O^{1/2}} \quad (9.23)$$

Llevando a 9.16 las concentraciones adsorbidas de cada producto despejadas de las ecuaciones 9.12, 9.13, 9.14, 9.15, 9.23 y 9.18, y despejando  $c_1$ :

$$c_1 = \frac{L}{1 + b_0 p_0^{1/2} + b_A p_A + b_W p_W + b_I p_I + \frac{b_C}{K} \frac{p_A p_W}{p_0^{1/2} p_P} + \frac{b_A b_W}{K_S^{II} b_0} \frac{p_A p_W}{p_0^{1/2}}} \quad (9.24)$$

Si se sustituye el valor de  $c_C$  de 9.23 en 9.9, y, puesto que:

$$b_C = \frac{k}{k'}, \frac{k}{k'},$$

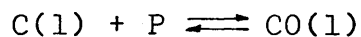
se llega a:

$$r = c_1 \cdot k \left( p_C - \frac{1}{K} \frac{p_A p_W}{p_C p_0^{1/2}} \right) \quad (9.25)$$

Sustituyendo en esta ecuación la expresión de  $c_1$  de la 9.24, se obtiene:

$$r = \frac{k \cdot L \left( p_C - \frac{1}{K} \frac{p_A p_W}{p_C p_0^{1/2}} \right)}{1 + b_0 p_0^{1/2} + b_A p_A + b_W p_W + b_I p_I + \frac{b_C}{K} \frac{p_A p_W}{p_P p_0^{1/2}} + \frac{b_A b_W}{K_S^{II} b_0} \frac{p_A p_W}{p_0^{1/2}}} \quad (9.26)$$

ii) Control de la reacción superficial, paso I  
(hipótesis 11 b)



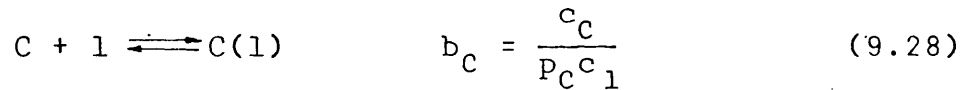
velocidad neta de esta etapa:

$$r = k_S^I c_C p_P - k_S^{I'} c_{CO} \quad (9.27)$$

Etapas de equilibrio:

- Reacción superficial, paso II, ecuación 9.11

- Adsorción de C:



- Adsorción de O, ecuación 9.12

- Desorción de A, ecuación 9.13

- Desorción de W, ecuación 9.14

- Desorción de I, ecuación 9.15

No se han repetido aquellas etapas en equilibrio que ya se han descrito previamente.

Llevando a la ecuación 9.16 las concentraciones adsorbidas de cada producto, despejadas de 9.28, 9.12, 9.13, 9.14, 9.15 y 9.18, y despejando, se obtiene para la concentración de centros activos libres:

$$c_1 = \frac{L}{1 + b_C p_C + b_O p_O^{1/2} + b_A p_A + b_W p_W + b_I p_I + \frac{b_A b_W}{K_S^{II} b_O} \frac{p_A p_W}{p_O^{1/2}}} \quad (9.29)$$

Sustituyendo en 9.27 el valor de  $c_C$  despejado de 9.28 y el de  $c_{CO}$  de 9.18 y teniendo en cuenta que:

$$K_S^I = \frac{k_S^I}{k_S^I},$$

se llega a:

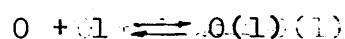
$$r = c_1 \cdot K_S^I \cdot b_C \cdot (p_C p_P - \frac{1}{K} \frac{p_A p_W}{p_O^{1/2}}) \quad (9.30)$$

Sustituyendo en esta expresión la concentración de centros activos libres de 9.29 se obtiene:

$$r = \frac{k_S^I \cdot L \cdot b_C \cdot (P_C P_P - \frac{1}{K} \frac{P_A P_W}{P_O^{1/2}})}{1 + b_C P_C + b_O P_O^{1/2} + b_A P_A + b_W P_W + b_I P_I + \frac{b_A b_W}{K_S^{II} \cdot b_O} \frac{P_A P_W}{P_O^{1/2}}}$$

(9.31)

iii) Control de la adsorción de oxígeno  
(hipótesis 1b c)



velocidad neta de esta etapa:

$$r = k \cdot p_O^{1/2} c_0 - k' \cdot c_0 \cdot c_O \quad (9.38)$$

Etapas de equilibrio:

- Reacción superficial; pasos I y II, ecuaciones 9.10 y 9.11.
- Adsorción de C, ecuación 9.28
- Desorción de A, ecuación 9.13
- Desorción de W, ecuación 9.14
- Desorción de I, ecuación 9.15

Despejando  $c_0$  de 9.11 y sustituyendo la ecuación resultante el valor de  $c_{CO}$  de 9.33, se obtiene:

$$c_0 = \frac{c_A c_W}{K_S^I \cdot K_S^{II} \cdot c_C P_P} \quad (9.39)$$

que se transforma en:

$$c_1 = \frac{c_1 \cdot b_A b_W}{K_S^I \cdot K_S^{II} \cdot b_C} \frac{P_A P_W}{P_C P_P} = c_1 \frac{b_0}{K} \frac{P_A P_W}{P_C P_P} \quad (9.40)$$

Llevando esta ecuación, junto con las 9.28, 9.13, 9.14, 9.15 y 9.34 a la 9.16 resulta, al despejar  $c_1$ :

$$c_1 = \frac{L}{1 + b_C P_C + b_A P_A + b_W P_W + b_I P_I + \frac{b_0}{K} \frac{P_A P_W}{P_C P_P} + K_S^I \cdot b_C \cdot P_P P_C} \quad (9.41)$$

Al llevar a 9.38 las concentraciones adsorbidas de cada producto y teniendo en cuenta que:

$$b_0 = \frac{k}{k'}$$

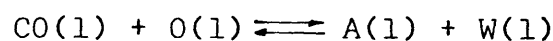
resulta, al sacar factor común:

$$r = k \cdot c_1 \left( p_0 - \frac{1}{K} \frac{P_A P_W}{P_C P_P} \right) \quad (9.42)$$

Al sustituir en esta ecuación el valor de  $c_1$  de la 9.41, resulta:

$$r = \frac{k \cdot L \left( p_0 - \frac{1}{K} \frac{P_A P_W}{P_C P_P} \right)}{1 + b_C P_C + b_A P_A + b_W P_W + b_I P_I + \frac{b_0}{K} \frac{P_A P_W}{P_C P_P} + K_S^I b_C P_P P_C} \quad (9.43)$$

iv) Control de la reacción superficial, paso II  
(hipótesis II d)

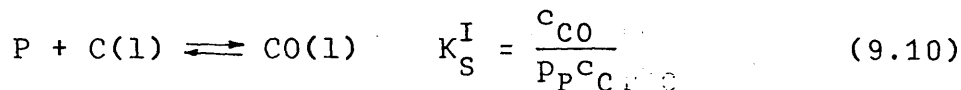


velocidad neta de esta etapa:

$$r = k_S^{II} \cdot c_{CO} c_O - k_S^{II'} \cdot c_A c_W \quad (9.32)$$

Etapas de equilibrio:

- Reacción superficial, paso I:



- Adsorción de C, ecuación 9.28, 9.29

- Adsorción de O, ecuación 9.12, 9.13

- Desorción de A, ecuación 9.13

- Desorción de W, ecuación 9.14

- Desorción de I, ecuación 9.15

Despejando  $c_{CO}$  de la ecuación 9.10, se obtiene:

$$c_{CO} = K_S^I \cdot P_P c_{C(l)} \quad (9.33)$$

que se transforma en:

$$c_{CO} = K_S^I \cdot b_C \cdot c_1 \cdot P_P P_C \quad (9.34)$$

Llevando a la ecuación 9.16 las concentraciones adsorbidas de cada producto, despejadas de 9.28, 9.12, 9.13, 9.14, 9.15 y 9.34, se obtiene para la concentración de centros activos libres:

$$c_1 = \frac{L}{1 + b_C P_C + b_O P_O^{1/2} + b_A P_A + b_W P_W + b_I P_I + K_S^I \cdot b_C \cdot P_P P_C} \quad (9.35)$$

Al llevar a la ecuación 9.32 los valores de las concentraciones adsorbidas y teniendo en cuenta que:

$$K^{II} = \frac{k_S^{II}}{k_S^{II'}}$$



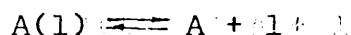
resulta, al sacar factor común:

$$r = c_1^2 (k_S^{II} \cdot k_S^I \cdot b_O b_C) \cdot (p_P p_C p_O^{1/2} - \frac{p_A p_W}{K}) \quad (9.36)$$

Al sustituir en esta última ecuación el valor de  $c_1$  de la 9.35, resulta:

$$r = \frac{(k_S^{II} \cdot L^2 \cdot b_O b_C \cdot k_S^I) \cdot (p_P p_O^{1/2} p_C - \frac{p_A p_W}{K})}{(1 + b_C p_C + b_O p_O^{1/2} + b_A p_A + b_W p_W + b_I p_I + k_S^I \cdot b_C \cdot p_P p_C)^2} \quad (9.37)$$

v) *Control de la desorción de cloruro de alilo*  
(hipótesis 11 e)



velocidad neta de esta etapa:

$$r = k \cdot c_A - k' p_A c_l \quad (9.44)$$

Etapas de equilibrio:

- Reacción superficial; pasos I y II, ecuaciones 9.10 y 9.11
- Adsorción de C, ecuación 9.28
- Adsorción de O, ecuación 9.12
- Desorción de W, ecuación 9.14
- Desorción de I, ecuación 9.15

Despejando  $c_A$ , 9.11, y sustituyendo en la ecuación resultante el valor de  $c_{C_0}$  de 9.18, se obtiene:

$$c_A = \frac{k_S^I k_S^{II} c_C c_O p_P}{c_W} \quad (9.45)$$

que se transforma en:

$$c_A = \frac{c_I K_S^I \cdot K_S^{II} \cdot b_C b_O}{b_W} \frac{P_C P_O P_P^{1/2}}{P_W} = c_I \cdot b_A \cdot K \frac{P_C P_O P_P^{1/2}}{P_W} \quad (9.46)$$

Llevando esta ecuación, junto con las 9.28, 9.12, 9.14, 9.15 y 9.34 a la 9.16 resulta, al despejar  $c_I$ :

$$c_I = \frac{L}{1 + b_C P_C + b_O P_O^{1/2} + b_W P_W + b_I P_I + K \cdot b_A \frac{P_C P_O P_P^{1/2}}{P_W} + K_S^I \cdot b_C P_C P_O P_P} \quad (9.47)$$

Al llevar a 9.38 el valor de la concentración adsorbida de A,  $c_A$ , y teniendo en cuenta que:

$$b_A = \frac{k'}{ck} - \frac{k'}{k}$$

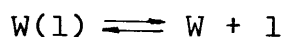
resulta, sacando factor común:

$$r = c_I \cdot k \cdot b_A \left( K \frac{P_C P_O P_P^{1/2}}{P_W} - P_A \right) \quad (9.48)$$

Al sustituir en esta ecuación el valor de  $c_I$  de 9.47 se tiene:

$$r = \frac{k \cdot b_A L \left( K \frac{P_C P_O P_P^{1/2}}{P_W} - P_A \right)}{1 + b_C P_C + b_O P_O^{1/2} + b_W P_W + b_I P_I + K \cdot b_A \frac{P_C P_O P_P^{1/2}}{P_W} + K_S^I \cdot b_C P_C P_O P_P} \quad (9.49)$$

vi) Control de la desorción de agua  
(hipótesis 11 f)



velocidad neta de esta etapa:

$$r = k \cdot c_W - k' p_W c_1 \quad (9.50)$$

Etapas de equilibrio:

- Reacción superficial; pasos I y II ecuaciones 9.10 y 9.11
- Adsorción de C, ecuación 9.28
- Adsorción de O, ecuación 9.12
- Desorción de A, ecuación 9.13
- Desorción de I, ecuación 9.15

Despejando de  $c_W$  de 9.11 y sustituyendo la ecuación resultante de  $c_{C0}$  de 9.18 se obtiene:

$$c_W = \frac{K_S^I \cdot K_S^{II} \cdot c_C c_O p_P}{c_A} \quad (9.51)$$

que se transforma en :

$$c_W = \frac{c_1 \cdot K_S^I \cdot K_S^{II} \cdot b_C b_O}{b_A} \frac{p_C p_O^{1/2} p_P}{p_A} = c_1 \cdot K \cdot b_W \frac{p_C p_O^{1/2} p_P}{p_A} \quad (9.52)$$

Llevando esta ecuación, junto con las 9.28, 9.12, 9.13, 9.15 y 9.34 a la 9.16 resulta, al despejar  $c_1$ :

$$c_1 = \frac{L}{1 + b_C p_C + b_O p_O^{1/2} + b_A p_A + b_I p_I + K \cdot b_W \frac{p_C p_O^{1/2} p_P}{p_A} + K_S^I \cdot b_C p_P p_C} \quad (9.53)$$

Al llevar a 9.50 el valor de la concentración adsorbida de W,  $c_W$ , y teniendo en cuenta que:

$$b_W = \frac{k'}{k}$$

resulta, sacando factor común:

$$r = c_1 \cdot k \cdot b_W \left( K \frac{P_C P_O^{1/2} P_P}{P_A} - P_W \right) \quad (9.54)$$

Al sustituir en esta ecuación el valor de  $c_1$  de 9.53 resulta:

$$r = \frac{k \cdot b_W \left( K \frac{P_C P_O^{1/2} P_P}{P_A} - P_W \right)}{1 + b_C P_C + b_O P_O^{1/2} + b_A P_A + b_I P_I + K \cdot b_W \frac{P_C P_O^{1/2} P_P}{P_A} + K \cdot b_S \cdot b_C P_C P_O P_C} \quad (9.55)$$

De forma análoga, se han deducido todas las ecuaciones para los distintos mecanismos. En Tablas sucesivas se resumen las ecuaciones ensayadas, así como las linealizaciones probadas y los resultados obtenidos. Para mayor simplicidad, todas las constantes que multiplican a la fuerza impulsora en el denominador se han englobado en una sola,  $k$ ; las que multiplican a la constante global de equilibrio en  $K$ ; por último, las que multiplican a las constantes de equilibrio de adsorción en el denominador se han englobado en la correspondiente  $b'_i$ .

TABLA 9.3

Ecuaciones de velocidad de reacción

Mecanismo 1; Reacción elemental 1

Hipótesis	Etapas controlantes	Ecuación
11 a	Adsorción de cloruro de hidrógeno	$r = \frac{k(p_C - \frac{1}{K} \frac{P_{APW}}{P_{CP_0}})}{1 + b_0 P_0^{1/2} + b_{AP_A} + b_{WP_W} + b_{IP_I} + \frac{1}{K} \frac{P_{APW}}{P_{PP_0}^{1/2}} + \frac{1}{K_S} \frac{P_{APW}}{P_0^{1/2}}}$
11 b	Reacción superficial, paso I	$r = \frac{k(p_{CP_P} - \frac{1}{K} \frac{P_{APW}}{P_0^{1/2}})}{1 + b_{CP_C} + b_{OP_0}^{1/2} + b_{AP_A} + b_{WP_W} + b_{IP_I} + \frac{1}{K_S} \frac{P_{APW}}{P_0^{1/2}}}$
11 c	Adsorción de oxígeno	$r = \frac{k(p_0^{1/2} - \frac{1}{K} \frac{P_{APW}}{P_{CP_P}})}{1 + b_{CP_C} + b_{AP_A} + b_{WP_W} + b_{IP_I} + \frac{1}{K} \frac{P_{APW}}{P_{CP_P}} + K_S \cdot P_{PP_C}}$

TABLA 9.3 (continuación)

Fig. A 9.3 (cont.)

Mecanismo 1; Reacción elemental 1 (cont.)

Reacción elemental 1 (cont.)

Hipótesis Etapa controlante Ecuación

11 d Reacción superficial, paso II  $r = \frac{k(p_P^{1/2} p_{O_P} - \frac{1}{K} p_A p_W)}{(1 + b_{C_P} + b_{O_P}^{1/2} + b_{A_P} + b_{W_P} + b_{I_P} + K_S \cdot p_{P_P} p_C)^2}$

11 e Desorción de cloruro de alilo  $r = \frac{k(K \frac{p_{C_P}^{1/2} p_{O_P}}{p_W} - p_A)}{1 + b_{C_P} + b_{O_P}^{1/2} + b_{W_P} + b_{I_P} + K' \frac{p_{C_P}^{1/2} p_{O_P}}{p_W} + K_S \cdot p_{P_P} p_C}$

11 f Desorción de agua  $r = \frac{k(K \frac{p_{C_P}^{1/2} p_{O_P}}{p_W} - p_A)}{1 + b_{C_P} + b_{O_P}^{1/2} + b_{W_P} + b_{I_P} + K' \frac{p_{C_P}^{1/2} p_{O_P}}{p_W} + K_S \cdot p_{P_P} p_C}$

TABLA 9.3 (continuación)

1000 ( ) ( )

Mecanismo 1; Reacción elemental 2

Reacción

Hipótesis	Etapas controlantes	Ecuación
12 a	Adsorción de cloruro de hidrógeno	$r = \frac{k(p_C - \frac{1}{K} p_P)}{1 + b_O p_O^{\frac{1}{2}} + b_A p_A + b_W p_W + b_I p_I + \frac{1}{K} \frac{p_I}{p_P} + K_S^I \cdot p_P p_C}$
12 b	Reacción superficial	$r = \frac{k(p_C p_P - \frac{1}{K} p_I)}{1 + b_C p_C + b_O p_O^{\frac{1}{2}} + b_A p_A + b_W p_W + b_I p_I + K_S^I \cdot p_P p_C}$
12 c	Desorción de cloruro de isopropilo	$r = \frac{k(K \cdot p_C p_P - p_I)}{1 + b_C p_C + b_O p_O^{\frac{1}{2}} + b_A p_A + b_W p_W + K_S^I \cdot p_P p_C}$

TABLA 9.4

Velocidades netas de reacción: linearización de las mismas

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 1; hipótesis 11a; etapa controlante: adsorción de C

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{AP}$	$\frac{r_{AP}}{P_C}$	$\frac{P_{APW}}{P_{PPCPO}^{1/2}}$	+ Puntos dispersos
2	Irrevers	$b_{AP}$	$r_A$	$\frac{P_C}{P_A}$	- Puntos dispersos
3	Irrevers	$1 + b_{AP}$	$\frac{P_C}{r_A}$	$\frac{P_C}{P_A}$	+ Curvas irregulares
4	Irrevers	$\frac{1}{K} \frac{P_{APW}}{P_{PPCPO}^{1/2}}$	$r_A$	$\frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_A}$	0 Curvas suaves
5	Irrevers	$b_{PO}^{1/2}$	$r_A$	$\frac{P_C}{P_O^{1/2}}$	+ Curvas sigmoideas



TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 1; hipótesis 11b; etapa controlante: reacción superficial, paso I

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_A P_A$	$\frac{r_A P_O}{P_W}$	$\frac{P_C P_P P_O}{P_A P_W}$	Ajuste no bueno, ordena- das en el origen positi- vas
2	Irrevers	$b_A P_A$	$r_A$	$\frac{P_C P_P}{P_A}$	Aceptable a 160 y 190°C, no a 220°C
3	Revers	1	$\frac{r_A}{P_C P_P}$	$\frac{P_A P_W}{P_P P_C P_O}$	Curvas muy irregulares
4	Irrevers	1	$r_A$	$P_C P_P$	Curvas irregulares
5	Irrevers	$1 + b_A P_A$	$\frac{P_P P_C}{r_A}$	$P_A$	Curvas irregulares
6	Revers	$b_C P_C$	$\frac{r_A}{P_P}$	$\frac{P_A P_W}{P_P P_C P_O}$	Parábolas pronunciadas

TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 1; hipótesis 11b; etapa controlante: reacción superficial, paso I (cont)

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a	Debe resultar -Pend. ord. orig.	Resultados
7	Irrevers	$b_C P_C$	$r_A$	$P_P$	Parábolas acusadas
8	Irrevers	$b_A P_A + b_C P_C$	$\frac{P_P}{r_A}$	$\frac{P_A}{P_C}$	Curvas irregulares
9	Irrevers	$b_O P_O^{\frac{1}{2}}$	$r_A$	$\frac{P_P P_C}{P_O^{\frac{1}{2}}}$	Mol ajuste
10	Irrevers	$b_A P_A + b_O P_O^{\frac{1}{2}}$	$\frac{P_C P_P}{r_A P_A}$	$\frac{P_O^{\frac{1}{2}}}{P_A}$	Mucha dispersión
11	Irrevers	$b_A P_A + b_I P_I$	$\frac{P_P P_C}{r_A P_A}$	$\frac{P_I}{P_A}$	Curvas irregulares

TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 1; hipótesis 11 c; etapa controlante: adsorción de 0

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Irrevers	$b_{AP_A}$	$r_A$	$\frac{1}{2} \frac{P_O}{P_A} +$	0 Puntos dispersos
2	Irrevers	$K_S^I \cdot P_P P_C$	$r_A$	$\frac{1}{2} \frac{P_O}{P_C P_P} +$	0 Curvas, pendientes negativas
3	Irrevers	$b_{AP_A} + K_S^I \cdot P_P P_C$	$\frac{1}{2} \frac{P_O}{r_A P_A}$	$\frac{P_P P_C}{P_A} +$	0 Curvas, pendientes negativas
4	Irrevers	1	$r_A$	$\frac{1}{2} \frac{P_O}{P_O} +$	0 Curvas, ordenadas orig. negativas
5	Revers	1	$\frac{r_A}{P_O^{1/2}}$	$\frac{P_A P_W}{P_P P_C P_O^{1/2}} -$	0 Parábolas pronunciadas

TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 1; hipótesis 11 d; etapa controlante: reacción superficial, paso II

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados		
1	Revers	$b_A P_A$	$\frac{r_A}{P_W}$	$\frac{P_P P_C P_O^{\frac{1}{2}}}{P_A P_W}$	+	-	Curvas suaves, con ordenadas org. positivas
2	Irrevers	$b_A P_A$	$r_A$	$\frac{P_P P_C P_O^{\frac{1}{2}}}{P_A}$	+	-	Parábolas
3	Irrevers	$1 + b_A P_A$	$\frac{P_P P_C P_O^{\frac{1}{2}}}{r_A}$	$P_A$	+	+	Curvas irregulares
4	Irrevers	$b_A P_A + b_I P_I$	$\frac{P_P P_C P_O^{\frac{1}{2}}}{r_A P_I}$	$\frac{P_A}{P_I}$	+	+	Curvas irregulares

TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 1; hipótesis 11 e; etapa controlante: desorción de A

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados	
1	Revers	$b'_A \cdot \frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_W}$	$r_A$	$\frac{P_{APW}}{P_{PPCPO}^{1/2}}$ -	+	Hipérbolas
2	Irrevers	$b'_A \cdot \frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_W}$	$r_A$	- 0	+	$r_A \neq$ constante
3	Irrevers	$1 + b'_A \cdot \frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_W}$	$\frac{1}{r_A}$	$\frac{P_W}{P_{PPCPO}^{1/2}}$ +	+	Rectas y curvas; no satisfactorio
4	Irrevers	$b_W P_W + b'_A \cdot \frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_W}$	$\frac{1}{r_A}$	$\frac{2 P_W}{P_{PPCPO}^{1/2}}$ +	+	Curvas irregulares

TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 1; hipótesis 11 f; etapa controlante: desorción de W

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados	
1	Revers	$b_{AP_A}$	$r_A$	$\frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_A^2}$ +	-	Puntos dispersos; ordena positivas
2	Irrevers	$b_{AP_A} + b'_W \frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_W}$	$\frac{1}{r_A}$	$\frac{P_A}{P_{PPCPO}^{1/2}}$ +	+	Mucha dispersión
3	Revers	$b'_W \frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_W}$	$r_A$	$\frac{P_A}{P_{PPCPO}^{1/2}}$ -	+	Mucha dispersión
4	Irrevers	$b'_W \frac{P_{PPCPO}^{1/2}}{P_W}$	$r_A$	-	0 +	$r_A \neq$ constante

TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de isopropilo

Mecanismo 1; hipótesis 12 a; etapa controlante: adsorción de C

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{A^P A}$	$\frac{r_I P_A}{P_I}$	$\frac{P_C P_P}{P_I}$ +	- Sin alineación
2	Irrevers	$b_{A^P A}$	$r_I$	$\frac{P_P P_C}{P_A}$ +	0 Parábolas irregulares
3	Revers	$b_{C^P C}$	$\frac{r_I}{P_P}$	$\frac{P_I}{P_P P_C}$ +	- Parábolas
4	Irrevers	$b_{C^P C}$	$r_I$	$P_P$ +	0 Parábolas acusadas
5	Revers	1	$r_I P_I$	$\frac{P_C P_P}{P_I}$ +	- Curvas irregulares
6	Revers	$b_C' \frac{P_A P_W}{P_0^{1/2}}$	$\frac{r_I P_A P_W}{P_I P_0^{1/2}}$	$\frac{P_P P_C}{P_I}$ +	- Curvas irregulares, ordenadas positivas

TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de isopropilo

Mecanismo 1; hipótesis 12 b; etapa controlante: reacción superficial

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{AP}$	$\frac{r_{IP}}{P_I}$	$\frac{P_{PPC}}{P_I}$	- Ajuste no satisfactorio
2	Irrevers	$b_{AP}$	$r_I$	$\frac{P_{PPC}}{P_A}$	0 Curvas irregulares que tienden a ser parábolas
3	Revers	$b_{CP}$	$r_I$	$P_P$	0 Curvas suaves
4	Irrevers	$b_{CP}$	$\frac{r_I}{P_P}$	$\frac{P_I}{P_{PPC}}$	Parábolas pronunciadas
5	Revers	1	$r_{IP}$	$\frac{P_{PPC}}{P_I}$	Curvas irregulares con ordenadas positivas
6	Revers	$b'_C \frac{P_{APW}}{P_0^{1/2}}$	$\frac{r_{IP} P_{APW}}{P_I P_0^{1/2}}$	$\frac{P_{PPC}}{P_I}$	Puntos muy dispersos



TABLA 9.4 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de isopropilo

Mecanismo 1; hipótesis 12 c; etapa controlante: desorción de I

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{AP}$	$\frac{r_{IP}}{P_I}$	+	Rectas casi aceptables; tienden a ser parábolas
2	Irrevers	$b_{AP}$	$\frac{P_{PP}}{P_A}$	+	Parábolas
3	Revers	$b_{CP}$	$\frac{r_I}{P_P}$	-	Parábolas
4	Irrevers	$b_{CP} + b_{AP}$	$\frac{P_P}{r_I}$	+	Curvas muy irregulares
5	Revers	1	$\frac{r_I}{P_I}$	+	Rectas casi aceptables con forma paraboloide mas acusada a 220°C
6	Revers	$b'_{CPP}$	$\frac{r_I P_{PP}}{P_I}$	+	Rectas casi aceptables con forma paraboloide mas acusada a 220°C

TABLA 9.5

Ecuaciones de velocidad de reacción

Mecanismo 2; Reacción elemental 1

Hipótesis	Etapas controlante	Ecuación
21 a	Adsorción de propileno	$r = \frac{k(p_P - \frac{1}{K} \frac{P_{APW}}{P_{CP0}^{1/2}})}{1 + b_{CP} P_C + b_{OP0}^{1/2} + b_{AP} P_A + b_{WP}^{1/2} + b_{PI} + b_{CO} + \frac{P_{APW}}{P_O^{1/2}} + b_P' \frac{P_{APW}}{P_{CP0}^{1/2}}}$

TABLA 9.6

Velocidades netas de reacción: linealización de las mismas

Velocidad neta de aparición en cloruro de alilo

Mecanismo 2; hipótesis 21 a; velocidad controlante: adsorción de P

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar -Pend. ord. orig	Resultados
1	Irrevers	$b_A P_A$	$r_A$	$\frac{P_P}{P_A}$	0 Ajuste casi bueno a 160°C No a 190 y 220°C
2	Revers	$b_C P_C$	$\frac{r_A P_C}{P}$	$\frac{P_A P_W}{P_P P_C P_O^{1/2}}$	+ Parábolas
3	Irrevers	$b_C P_C$	$r_A$	$\frac{P_P}{P_C}$	0 Mucha dispersión de puntos
4	Revers	$b_O P_O^{1/2}$	$\frac{r_A P_O^{1/2}}{P_P}$	$\frac{P_A P_W}{P_P P_C P_O^{1/2}}$	+ Parábolas
5	Irrevers	$b_O P_O^{1/2}$	$r_A$	$\frac{P_P}{P_O^{1/2}}$	- Puntos dispersos que tienen a ser parábolas

TABLA 9.6 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 2; hipótesis 21a; velocidad controlante: adsorción de P (cont)

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
6	Revers	1	$\frac{r_A}{P_P}$	$\frac{P_{APW}}{P_P P_C P_O^{1/2}}$	Parábolas
7	Irrevers	1	$r_A$	$P_P$	Parábolas
8	Irrevers	$b_C P_C + b_O P_O^{1/2}$	$\frac{P_P}{r_A P_O^{1/2}}$	$\frac{P_C}{P_O^{1/2}}$	Mal ajuste: parábolas y sigmoideas
9	Irrevers	$b_C P_C + b_A P_A$	$\frac{P_P}{r_A P_A}$	$\frac{P_C}{P_A}$	Puntos muy dispersos
10	Irrevers	$b_O P_O^{1/2} + b_A P_A$	$\frac{P_P}{r_A P_A}$	$\frac{P_O^{1/2}}{P_A}$	Puntos muy dispersos

TABLA 9.7

Ecuaciones de velocidad de reacción

Mecanismo 3; Reacciones elementales 1 y 2

Hipótesis	Etapas controlantes	Ecuación
31 a	Adsorción de cloruro de hidrógeno	$r = \frac{k(p_C - \frac{1}{K} \frac{P_I}{P_P})}{1 + b_0 P_0^{1/2} + b_{AP_A} + b_{WP_W} + b_{IP_I} + b_{IP_P} \frac{P_I}{P_P} + b_{I'I'} P_I}$
31 b	Reacción superficial de formación del complejo	$r = \frac{k(p_C P_P - \frac{1}{K} P_I)}{1 + b_C P_C + b_0 P_0^{1/2} + b_{AP_A} + b_{WP_W} + b_{IP_I} + b_{I'I'} P_I}$
32 b	Reacción superficial de descomposición del complejo	$r = \frac{k(p_I P_0^{1/2} - \frac{1}{K} P_A P_W)}{1 + b_C P_C + b_0 P_0^{1/2} + b_{AP_A} + b_{WP_W} + b_{IP_I} + b_{I'I'} P_I}$

TABLA 9.8

Velocidades netas de reacción: linealización de las mismas

Velocidad neta de desaparición de propileno

Mecanismo 3; hipótesis 31a; velocidad controlante: adsorción de C

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar * Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{AP}$	$\frac{r_{PPA}}{P_C}$	-	Parábolas pronunciadas
2	Irrevers	$b_{AP}$	$r_P$	+	Rectas parábolas con ordenadas positivas y negativas parábolas con ordenadas positivas y negativas parábolas pronunciadas
3	Revers	$b_{OP}^{1/2}$	$\frac{r_{PP}^{1/2}}{P_C}$	-	Parábolas pronunciadas
4	Irrevers	$b_{OP}^{1/2}$	$r_P$	+	Parábolas y sigmoideas
5	Revers	$b_{IP}^{1/2}$	$r_P$	+	Rectas casi aceptables

TABLA 9.8 (continuación)

Velocidad neta de desaparición de propileno

Mecanismo 3; hipótesis 31a; velocidad controlante: adsorción de C (cont)

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar -Pend. ord. orig.	Resultados
6	Irrevers	$b_I' \frac{P_I}{P_P}$	$r_P$	$\frac{P_C P_P}{P_I} +$	0 Rectas casi aceptables
7	Revers	$b_I'' P_I$	$r_P P_P$	$\frac{P_C P_P}{P_I} +$	- Rectas casi aceptables con ordenadas positivas a 160°C
8	Irrevers	$b_I'' P_I$	$r_P$	$\frac{P_C}{P_I} +$	0 Rectas casi aceptables con ordenada negativa

TABLA 9.8 (continuación)

Velocidad neta de desorción de propileno

Mecanismo 3; hipótesis 31b; etapaacontrolante: formación del complejo

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{APA}$	$\frac{r_{PPA}}{P_I}$	+	Rectas no coincidentes con ordenada positiva a 160°C no coincidentes con ordenada positiva a 220°C
2	Irrevers	$b_{APA}$	$r_P$	+	Rectas casi aceptables con ordenada positiva a 220°C
3	Revers	$b_{OP_0}^{1/2}$	$\frac{r_{PP_0}}{P_I}$	+	Rectas no coincidentes con ordenadas positivas a 160°C
4	Irrevers	$b_{OP_0}^{1/2}$	$r_P$	+	Parábolas
5	Revers	$b_{CP_0}$	$\frac{r_{PP_0}}{P_I}$	+	Rectas aceptables a 160 y 190°C, no coincidentes a 220°C
6	Irrevers	$b_{CP_0}$	$r_P$	+	Parábolas
7	Irrevers	$b_{IP_0}'$	$r_P$	+	Rectas casi aceptables



TABLA 9.8 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 3; hipótesis 32b; etapa controlante: descomposición del complejo a cloruro de alilo

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{AP_A}$	$\frac{r_A}{P_W}$	$\frac{^{1/2} P_{IP_O}}{P_{AP_W}} +$	- Puntos dispersos
2	Irrevers	$b_{AP_A}$	$r_A$	$\frac{^{1/2} P_{IP_O}}{P_A} +$	0 Curvas irregulares, ordenadas positivas
3	Revers	$b_{CP_C}$	$\frac{r_{AP_C}}{P_{AP_W}}$	$\frac{^{1/2} P_{IP_O}}{P_{AP_W}} +$	- Puntos dispersos
4	Irrevers	$b_{CP_C}$	$r_A$	$\frac{^{1/2} P_{IP_O}}{P_C} +$	0 Puntos dispersos
5	Revers	$b_{IP_I}$	$\frac{r_A}{P_{AP_W}}$	$\frac{^{1/2} P_O}{P_{AP_W}} +$	0 Curvas irregulares con pendientes negativas

TABLA 9.9

Ecuaciones de velocidad de reacción

Mecanismo 4; Reacción elemental 1

Hipótesis	Etapas controlantes	Ecuación
41 a	Adsorción de cloruro de hidrógeno	$r = \frac{1}{1 + b_A p_A + b_O p_O^{1/2} + \frac{1}{K} \frac{p_C}{p_P} + \frac{1}{K} \frac{p_I}{p_W} + b_{CP} \frac{p_C}{p_W} + b_{OP} \frac{p_O}{p_P} + b_{IP} \frac{p_I}{p_P} + b_{CW} \frac{p_C}{p_W} + b_{OW} \frac{p_O}{p_W} + b_{IW} \frac{p_I}{p_W}}$
41 b	Reacción superficial de formación del complejo	$r = \frac{1}{1 + \frac{b_A p_A}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_O p_O^{1/2}}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{CP} p_C}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{OP} p_O}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{IP} p_I}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{CW} p_C}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{OW} p_O}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{IW} p_I}{k \cdot p_C^2}}$
41 c	Dos primeras etapas consideradas irreversibles	$r = \frac{1}{1 + \frac{b_A p_A}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_O p_O^{1/2}}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{CP} p_C}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{OP} p_O}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{IP} p_I}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{CW} p_C}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{OW} p_O}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{IW} p_I}{k \cdot p_C^2}}$
41 d	Dos primeras etapas consideradas reversibles	$r = \frac{1}{1 + \frac{b_A p_A}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_O p_O^{1/2}}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{CP} p_C}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{OP} p_O}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{IP} p_I}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{CW} p_C}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{OW} p_O}{k \cdot p_C^2} + \frac{b_{IW} p_I}{k \cdot p_C^2}}$

TABLA 9.10

Velocidades netas de reacción: linearización de las mismas

Velocidad neta de desaparición de propileno

Mecanismo 4; hipótesis 41a; etapa controlante: adsorción de C

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{AP}$	$\frac{r_{PP}}{P_C P_W}$	$\frac{P_C P_P}{P_A P_W}$ +	- Rectas no coincidentes con ordenadas positivas a 160°C
2	Revers	1	$\frac{r_{PP}}{P_A P_C P_W}$	$\frac{P_C P_P}{P_A P_W}$ +	- Rectas no coincidentes
3	Revers	$\frac{1}{K'} \frac{P_A P_C}{P_P}$	$\frac{r_P}{P_W}$	$\frac{P_C P_P}{P_A P_W}$ +	- Rectas buenas a 160 y 190°C. No coincidentes a 220°C

TABLA 9.10 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 4; hipótesis 41a; etapa controlante: adsorción de C

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar * Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{AP}$	$\frac{r_{AP}}{P_{CPW}}$	+	Rectas no coincidentes con ordenadas positivas a 160°C No coinciden Rectas no coincidentes
2	Revers	1	$\frac{r_{AP}}{P_{APCP}}$	+	Rectas no coincidentes a 160°C No coinciden Rectas no coincidentes
3	Revers	$\frac{1}{K'} \frac{P_{APC}}{P_P}$	$\frac{r_A}{P_W}$	+	Rectas buenas a 160 y 190°C. No coincidentes a 220°C No coinciden a 220°C No coinciden

TABLA 9.10 (continuación)

Velocidad neta de desaparición de propileno

Mecanismo 4; hipótesis 41b; etapa controlante: formación del complejo

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	1	$\frac{r_{P_W}}{P_{I P_C}}$	+	Parábolas y sigmoideas suaves
2	Revers	$b_{A P_A}$	$\frac{r_{P_W P_A}}{P_{I P_C}}$	+	Puntos dispersos
3	Revers	$b_{O P_O}^{1/2}$	$\frac{r_{P_W P_O}^{1/2}}{P_{I P_C}}$	+	Rectas no coincidentes
4	Revers	$b_{C P_W}^2$	$\frac{r_{P_C}}{P_I}$	+	Rectas adecuadas, coinci- dentes para cada $R_C$
5	Revers	$b_{C O P_W}'$	$\frac{P_I}{P_C}$	+	Curvas irregulares
6	Revers	$1 + b_{C P_W}^2$	$r_P \left( \frac{P_W}{P_{I P_C}} + \frac{P_C}{P_I} \right)$	+	Rectas aceptables y coinci- dentes con cierta ten- dencia a ser parábolas

TABLA 9.10 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 4; hipótesis 41b; etapa controlante: formación del complejo

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	1	$\frac{r_{APW}}{P_{IPC}}$	+	Párabolas y simoideas suaves
2	Revers	$b_{AP}^A$	$\frac{r_{APWPA}}{P_{IPC}}$	+	Puntos dispersos
3	Revers	$b_{OP}^{\frac{1}{2}}$	$\frac{r_{APWP}^{\frac{1}{2}}}{P_{IPC}}$	+	Rectas no coincidentes
4	Revers	$b_{CPW}^{\frac{P_C^2}{P_I}}$	$\frac{r_{APC}}{P_I}$	+	Rectas adecuadas, coinci- dentes para cada $R_C$
5	Revers	$b_{COPW}^{\frac{P_I}{P_C}}$	$\frac{r_A}{P_C}$	+	Curvas irregulares
6	Revers	$1 + b_{CPW}^{\frac{P_C^2}{P_I}}$	$r_A \left( \frac{P_W + P_C}{P_{IPC} P_I} \right)$	+	Rectas aceptables y coinci- dentes con cierta ten- dencia a ser parábola

TABLA 9.10 (continuación)

Velocidad neta de desaparición de propileno

Mecanismo 4; hipótesis 41c; etapas controlantes: dos primeras consideradas irreversibles

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a $\frac{P_C}{P_P}$	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Irrevers	$1 + k' \frac{P_C}{P_P}$	$\frac{P_P}{r_P}$	+	Parábolas y sigmoideas

TABLA 9.10 (continuación)

Velocidad neta de desaparición de propileno

Mecanismo 4; hipótesis 41d; etapas controlantes: dos primeras consideradas reversibles

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar * - Pend. * ord. orig.	Resultados
1	Revers	1	$\frac{r_p}{P_I}$	+	Rectas no coincidentes que tienden a ser parábolas
2	Revers	$k' \frac{P_p}{P_C}$	$\frac{r_p P_p}{P_C P_I}$	+	Rectas casi aceptables, no coincidentes
3	Revers	$- k'' \frac{P_I}{P_C}$	$\frac{r_p}{P_C}$	-	Curvas irregulares



TABLA 9.11

9.1  
Ecuaciones de velocidad de reacción

Mecanismo 5; Reacciones elementales 1, 2 y 3

Hipótesis	Etapas controlantes	Ecuación
-----------	---------------------	----------

5 b Reacción superficial de formación del complejo

$$r = \frac{k \left( \frac{P_P P_C^2}{P_W} - \frac{1}{K} \frac{P_I}{P_C} \right)}{1 + b_A P_A + b_O P_O + \frac{b'_C}{P_W} \frac{P_C^2}{P_W}}$$

TABLA 9.12

Velocidades netas de reacción: linearización de las mismas

Velocidad neta de desaparición de propileno

Mecanismo 5; hipótesis 5 b; etapa controlante: formación del complejo

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$b_{APA}$	$\frac{r_{PPC} P_A}{P_I}$	+	Puntos dispersos
2	Revers	$b_{OP_0}^{1/2}$	$\frac{r_{PPC} P_0^{1/2}}{P_I}$	+	Rectas adecuadas, no coincidentes
3	Revers	$b_{PW} \frac{P_C^3}{P_W}$	$\frac{r_{PPC}^3}{P_I P_W}$	+	Rectas muy buenas, coincidentes para cada $R_C$
4	Revers	1	$\frac{r_{PPC}}{P_I}$	+	Rectas aceptables, coincidentes para cada $R_C$
5	Revers	$1 + b_{CPW} \frac{P_C^2}{P_W}$	$r_P \left( \frac{P_C^2}{P_I P_W} + \frac{P_C}{P} \right)$	+	Ajuste completamente satisfactorio

TABLA 9.12 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de alilo

Mecanismo 5; hipótesis 5 b; etapa controlante: formación del complejo

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar Pend. ord. orig..	Resultados
1	Revers	$1 + b \frac{P_C^2}{C_{PW}}$	$r_A \left( \frac{P_C^3}{P_I P_W} + \frac{P_C}{P_I} \right)$	+	Ajuste satisfactorio

TABLA 9.12 (continuación)

Velocidad neta de aparición de cloruro de isopropilo

Mecanismo 5; hipótesis 5b; etapa controlante: formación del complejo

Nº	Reacción	Denominador	Al representar * frente a *	Debe resultar - Pend. ord. orig.	Resultados
1	Revers	$1 + b_{CPW} \frac{P_C^2}{P_I}$	$r_I \left( \frac{P_C^3}{P_I P_W} + \frac{P_C}{P_I} \right)$	+	Ajuste satisfactorio

TABLA 9.13

Velocidades netas experimentales de desaparición de  
propileno y aparición de cloruro de alilo e isopropilo

Expto.	$(r_P = - \frac{dn_P}{dM/F}) \times 10^3$	$(r_A = \frac{dn_A}{dM/F}) \times 10^3$	$(r_I = \frac{dn_I}{dM/F}) \times 10^3$
111	1.070	0.367	0.710
112	0.610	0.234	0.385
113	0.256	0.122	0.140
114	0.133	0.101	0.038
121	1.350	0.396	0.940
122	0.630	0.210	0.410
123	0.220	0.122	0.112
124	0.200	0.116	0.091
131	1.460	0.480	0.970
132	0.910	0.293	0.620
133	0.353	0.150	0.189
143	0.182	0.110	0.059
141	1.800	0.500	1.305
142	0.933	0.282	0.677
143	0.360	0.173	0.175
144	0.278	0.144	0.112
211	0.845	0.476	0.378
212	0.367	0.221	0.168
213	0.228	0.089	0.140
214	0.157	0.080	0.070
221	1.050	0.555	0.525
222	0.396	0.549	0.157
223	0.196	0.140	0.052
224	0.186	0.130	0.042

TABLA 9.13 (Continuación)

Expto.	$(r_P = \frac{dn_P}{dM/F}) \times 10^3$	$(r_A = \frac{dn_A}{dM/F}) \times 10^3$	$(r_I = \frac{dn_I}{dM/F}) \times 10^3$
231	1.040	0.581	0.502
232	0.618	0.351	0.267
233	0.310	0.238	0.087
234	0.206	0.133	0.073
241	1.160	0.630	0.604
242	0.602	0.330	0.302
243	0.345	0.246	0.101
244	0.227	0.153	0.091
311	0.412	0.287	0.119
312	0.217	0.175	0.149
313	0.170	0.154	0.035
314	0.170	0.150	0.030
321	0.494	0.367	0.129
322	0.272	0.216	0.056
323	0.232	0.176	0.054
324	0.136	0.087	0.052
331	0.652	0.469	0.189
332	0.462	0.345	0.119
333	0.302	0.270	0.044
334	0.175	0.147	0.031
341	0.763	0.553	0.217
342	0.536	0.436	0.099
343	0.306	0.260	0.056
344	0.213	0.160	0.046

### 9.5.2 Integración de las ecuaciones de velocidad obtenidas

Dada la dependencia mútua de las ecuaciones de velocidad obtenidas en el apartado 6.2.2 v) fué necesaria la integración simultanea de éstas. Para tal fin se eligió el método de integración numérica de Runge-Kutta de cuarto orden (29), (30).

Este método consiste esencialmente en el cálculo numérico de cuatro constantes que, promediadas, dan una buena aproximación a la solución.

Para ello, se divide el intervalo total de variación de la variable independiente (en nuestro caso la razón M/F) en intervalos iguales, de amplitud h.

En el caso de sistema de ecuaciones diferenciales que nos ocupa, que abreviadamente expresaremos por:

$$\frac{dn_P}{dM/F} = f_1(n_P, n_A, n_I)$$

$$\frac{dn_A}{dM/F} = f_2(n_P, n_A, n_I)$$

$$\frac{dn_I}{dM/F} = f_3(n_P, n_A, n_I)$$

donde  $n_P$ ,  $n_A$  y  $n_I$  representan los valores de propileno, cloruro de alilo y cloruro de isopropilo.

Las constantes correspondientes a la primera de ellas, se pueden calcular del siguiente modo:

$$K_1^P = h \cdot f_1(n_P, n_A, n_I)$$

$$K_2^P = h \cdot f_1\left(n_P + \frac{K_1^P}{2}, n_A + \frac{K_1^A}{2}, n_I + \frac{K_1^I}{2}\right)$$

$$K_3^P = h \cdot f_1\left(n_P + \frac{K_2^P}{2}, n_A + \frac{K_2^A}{2}, n_I + \frac{K_2^I}{2}\right)$$

$$K_4^P = h \cdot f_1\left(n_P + K_3^P, n_A + K_3^A, n_I + K_3^I\right)$$

donde  $n_P, n_A$  y  $n_I$  representan los valores de los rendimientos al principio del intervalo. Los superíndices P, A e I que aparecen sobre las constantes de Runge-Kutta se refieren respectivamente a las ecuaciones 6.4 (desaparición de propileno), 6.8 (aparición de cloruro de alilo) y 6.10 (aparición de cloruro de isopropileno).

El valor de  $n_P$  al final del subintervalo en estudio, que a su vez sirve de base para el siguiente cálculo, viene expresado por

$$(n_P)_{\text{nuevo}} = n_P + \frac{K_1^P + 2 \cdot K_2^P + 2 \cdot K_3^P + K_4^P}{6}$$

Las expresiones de las constantes correspondientes a las otras dos ecuaciones se obtienen de forma análoga. Evidentemente, el cálculo de cada constante  $K_1, K_2$ , etc, ha de realizarse simultáneamente para las tres ecuaciones.

En la Figura 9.4 se representa el listado del programa de cálculo utilizado para el desarrollo de la integración con ayuda de un ordenador IBM 360.



```

REAL NP,NI,NA,K11,K12,K13,K21,K22,K32,K31,K33,K41,K42,K43
COMMON P1,P2,P3,P4,P5,P6,RC,RQ
DO 2 L=1,12
READ(5,100)RC,RQ,T,NP,NI,NA
DO 1 K=1,20
READ(5,100)P1,P2,P3,P4,P5,P6
IF (P1.EQ.0.) GO TO 2
WRITE(6,200)T,RC,RQ,P1,P2,P3,P4,P5,P6
H=10.
Z1=NP
Z2=NI
Z3=NA
DO 1 M=2,80
MF=M*H
K11=H*F1(Z1,Z2,Z3)
K12=H*F2(Z1,Z2,Z3)
K13=H*F3(Z1,Z2,Z3)
K21=H*F1(Z1+K11*Z2,Z2+K12*Z2,Z3+K13*Z2)
K22=H*F2(Z1+K11*Z2,Z2+K12*Z2,Z3+K13*Z2)
K23=H*F3(Z1+K11*Z2,Z2+K12*Z2,Z3+K13*Z2)
K31=H*F1(Z1+K21*Z2,Z2+K22*Z2,Z3+K23*Z2)
K32=H*F2(Z1+K21*Z2,Z2+K22*Z2,Z3+K23*Z2)
K33=H*F3(Z1+K21*Z2,Z2+K22*Z2,Z3+K23*Z2)
K41=H*F1(Z1+K31,Z2+K32,Z3+K33)
K42=H*F2(Z1+K31,Z2+K32,Z3+K33)
K43=H*F3(Z1+K31,Z2+K32,Z3+K33)
Z1=Z1+(K11+2*K21+2*K31+K41)*Z2
Z2=Z2+(K12+2*K22+2*K32+K42)*Z2
Z3=Z3+(K13+2*K23+2*K33+K43)*Z2
WRITE(6,300)Z1,Z2,Z3,MF
1 CONTINUE
2 CONTINUE
100 FORMAT(6F10.0)
200 FORMAT(20X,14H TEMPERATURA ,F4.0,2X,22H CLORETO DE HIDROGENO-
* PROPILENO ,F3.1,2X,20H OXIGENO-PROPILENO ,F3.1,3X,10H PARAMETROS,
12X,F10.8,101X,F10.8,101X,F10.8,101X,F10.8,9X,2HAP,12X,2HNT,12X,2HIN
2A,9X,3HMF,F10.8,101X,F10.8)
300 FORMAT(3(5X,F10.6),5X,I3)
STOP
END

```

```

FUNCTION F1(Y1,Y2,Y3)
REAL NT,I
COMMON P1,P2,P3,P4,P5,P6,RC,RQ
NT=Y1+Y3*RC+RC*0.42
P=Y1*NT
I=Y2*NT
A=Y3*NT
W=A
C=(RC-Y3-Y2)*NT
C=(RQ-Y3)*NT*2
F1=(P1*P*(C**3)*W*NT-(P2)*C*(C**3)*NT)*(-1.)
RETURN
END

```

```

FUNCTION F3(Y1,Y2,Y3)
REAL NT,I
COMMON P1,P2,P3,P4,P5,P6,RC,RD
NT=Y1+Y3*2+RC+RD*0.42
P=Y1*NT
I=Y2*NT
A=Y3*NT
W=A
C=(RC-Y3-Y2)*NT
C=(RD-Y3)*NT*2
F3=(P5*P*(C**3)*W*I-P6)*C*(C*I+(C**3)*I*W)
RETURN
END

```

```

FUNCTION F2(Y1,Y2,Y3)
REAL NT,I
COMMON P1,P2,P3,P4,P5,P6,RC,RD
NT=Y1+Y3*2+RC+RD*0.42
P=Y1*NT
I=Y2*NT
A=Y3*NT
W=A
C=(RC-Y3-Y2)*NT
C=(RD-Y3)*NT*2
F2=(P3*P*(C**3)*W*I-P4)*C*(C*I+(C**3)*I*W)
RETURN
END

```

Figura 9.4 Programa para la integración simultánea de las ecuaciones de velocidad.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) HEARNE, G.; EVANS, T.W.; YALE, H.L. y HOFF, M.C.;  
*J. Am. Chem. Soc.*, 75 (6), 1392-1394 (1953).
- (2) KIRK OTHMER; "*Encyclopedia of Chemical Technology*",  
2°Ed., Vol. 5, Interscience, N. York (1964).
- (3) KIRD OTHMER; "*Encyclopedia of Chemical Technology*",  
2°Ed., Vol. 10, Interscience, N.York (1966).
- (4) FAIRBAIRN, A.W.; CHENEY, H.A. y CHENIAVSKY, A.J.;  
*Chem. Eng. Progr.*, 43 (6), 280-292 (1947).
- (5) GROLL, H.P.A. y HEARNE, G.; *Ind. Eng. Chem.*, 31 (12),  
1530-1537 (1939).
- (6) VAN DIJK, C.P. y VAN DER PLAS, F.J.F. (Shell Dev. Co.)  
U.S. Pat. 2.379.696 (sept. 1956).
- (7) Brit. Pat. 762.153 (1956) y Dutch Pat. 84.704 (1957)  
(N.V. Bataafsche Petroleum Maatschappij).
- (8) HOERNIG, L.; GROSSPIETSCH, H. y KUCKERTZ, H.; *Erdoel  
and Kohle, Erdgas, Petrochem.*; 23 (3), 152-155 (1970).
- (9) YONEMITSU, E; (Mitsubishi Edogawa Chemical Co., Ltd.)  
Japan Pat. 71 40.254 (27 Nov 1971), Appl. (11 Sep.1967).

- (10) Shell Internationale Research, Maatschappij N.V.  
Neth. Appl. 71 08.153 (Dic. 1972).
- (11) KANAEV, G.I.; *Zh., Khim.*; Absts. No. 17L175 (1970).
- (12) HOERNIG, L.; MAU, G. y GROSSPIETSCH, H.; (Farbwerke  
Hoechst A.G.) Deutch B. Pat. 1.282.637 (1968).
- (13) HOERNIG, L.; MAU, G. y GROSSPIETSCH, H.; (Farbwerke  
Hoechst A.G.) Deutch B. Pat. 1.274.112 (1968).
- (14) FLID, R.M.; KARTASHOV, L.M.; TREGER, Y.A.; SHESTAKOVA,  
V.S.; (Institute of Fine Chemical Technology, Moscow)  
U.S.S.R. Pat. 319.340 (1971).
- (15) Farbwerke Hoechst A.G.; Neth. Appl. 6.610.351 (Jun.  
1969).
- (16) MEDINA, S. (ed) " *La Industria Química en España*"  
(1969, 1971, 1973 y 1974).
- (17) *Eur. Chem. News* (Julio 1969, 1971, 1973 y 1974).
- (18) SOTELO SANCHO, J.L.; *Tesis Doctoral*, Universidad de  
Madrid (1970).
- (19) HOERNIG, L. y MAU, G.; (Farbwerke Hoechst A.G.)  
Deutch Pat. 1.230.781 (Dic. 1966).
- (20) THIELEBEULE, W.; (Deutsche Erdoel A.G.) Deutch Pat.  
1.300.930. (Nov. 1969).
- (21) HOERNIG, L. y MAU, G.; (Farbwerk Hoechst A.G.)  
Deutch B. Pat. 1.237.554 (1967).

- (22) SIDGWICK, N.V.; "Los elementos químicos y sus compuestos"; Vol. 2, Aguilar, Madrid (1956).
- (23) DAMIENS, A.; Ann. Chím.; 19 (9), 44-179 (1923).
- (24) SIMONS, J.H.; J. Am. Chem. Soc.; 52, 3488, (1930).
- (25) MORGAN, G.T. y BURGESS, H.; J. Chem. Soc.; 2214 (1929);  
MORGAN, G.T.; y BURSTALL, F.H.; *Ib.*, 2599 (1930).
- (26) LANGMUIR, I.; J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916).
- (27) CORRIGAN, T.E.; Chem. Eng. Fundamentals, Mc Graw Hill,  
(1955 y sig.).
- (28) KUNII, D. y LEVENSPIEL, O.; "Fluidization Engineering",  
J. Wiley, N. York (1969).
- (29) MICKLEY, M.S.; SHERWOOD, T.K. y REED, C.E.; "Applied  
Mathematics in Chemical Engineering", 2º Ed. Mc Graw Hill  
N. York (1957).
- (30) PERRY, H.D.; "Chemical Engineers Handbook", 4º ed. Mc  
Graw Hill, N. York (1964).